

2 AP20 Rec'd PCT/PTO 13 JUN 2006

performances de ces polymères sont toutefois limitées, car ils ont tendance à rendre les fluides trop visqueux à forte concentration. Les performances de ces polymères sont de plus limitées dans des conditions de forage haute température haute pression (HTHP).

5 Par ailleurs, on sait que d'autres polymères peuvent être ajoutés dans des fluides de forage, par exemple pour moduler leurs propriétés rhéologiques, notamment en présence de sels. Quelques études ont ainsi été menées sur des copolymères comprenant des unités de type bétaine, et souvent des unités acrylamides.

Les agents connus pour inhiber le gonflement des argiles peuvent même favoriser l'accrétion.

10 Ainsi, il est décrit dans le document WO 00/01746 (Institut Français du pétrole) des copolymères à base de d'acrylamide et de sulfobétaïnes ou de phosphobétaïnes. Il est indiqué dans ce document que ces copolymères sont efficaces comme agent viscosant, et comme agent modificateur des surface de particules en suspension.

15 Des législations de plus en plus contraignantes visent à limiter l'utilisation des polymères comprenant des unités acrylamides. De tels polymères ne pourront peut-être plus être utilisés dans certains pays, à plus ou moins brève échéance. Des solutions de remplacement sont nécessaires.

20 Le document US 5,026,490 décrit d'autres copolymères comprenant des unités sulfobétaïne, et leur utilisation comme agent défloculant de boues de forage. Le document US 6,346,588 décrit d'autres copolymères comprenant des unités sulfobétaïne, dont la formulation dans un fluide de forage est facilitée. Le document US 4,607,076 décrit d'autres copolymères comprenant des unités sulfobétaïne, et leur utilisation comme agent viscosant en présence de saumure.

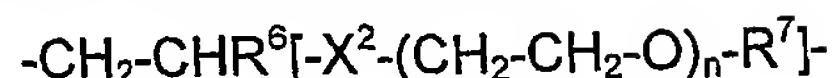
25 La présente invention propose un nouveau polymère comprenant des unités de type bétaine. Elle a également pour objet de proposer un polymère utilisable en tant qu'agent inhibiteur de gonflement des argiles et/ou en tant qu'agent réducteur de filtrat et/ou en tant qu'agent de lubrification, et/ou d'agent 2-en-1 pour la lubrification et l'inhibition du gonflement des argiles, par exemple dans des fluides de forage, notamment dans les fluides aqueux, ou non aqueux, en particulier dans les fluides à  
30 base de silicates. L'invention propose en outre des solutions de remplacement aux polymères comprenant des unités acrylamides.

Ainsi l'invention propose un polymère zwitterionique, comprenant des unités comprenant un groupe bétaine, caractérisé en ce qu'il comprend:

35 - au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique, et

- des unités supplémentaire choisies parmi:

- les unités alcoxylées de formule suivante:



dans laquelle:

- 5
- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
  - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
  - $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,
  - $\text{R}^7$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe tristyrylphenyl, et/ou

10 - les unités hydroxylées de formule suivante:



dans laquelle:

- 15
- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
  - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
  - $\text{R}^8$  est un groupe hydrocarboné à au moins deux atomes de carbone, comprenant au moins deux groupes  $-\text{OH}$ , de préférence sur deux atomes de carbone consécutifs.

20 L'invention concerne également un fluide de forage, et plus particulièrement un fluide de forage de puits pour de pétrole et/ou de gaz, comprenant le polymère. Le fluide peut notamment être un fluide à base de silicates.

L'invention concerne également l'utilisation d'un polymère zwitterionique comprenant au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique, dans un fluide de forage, en tant qu'agent d'inhibition de gonflement des argiles, et/ou en tant qu'agent d'inhibition de l'accrétion, et/ou en tant qu'agent de contrôle de la rhéologie du fluide, et/ou en tant que réducteur de filtrats et/ou en tant qu'agent lubrifiant, par exemple en tant qu'agent de consolidation de parois d'un puits ou d'inhibition de l'accrétion des roches forées déblayées (inhibition des phénomènes de "bit-balling") ou de lubrification, ou en tant qu'agent 2-en-1, pour la lubrification et la consolidation de parois d'un puits ou l'inhibition de l'accrétion, ou pour l'inhibition du gonflement des argiles (ou la consolidation de parois d'un puits) et l'inhibition de l'accrétion. Le polymère peut aussi être utilisé en tant que réducteur de filtrats.

### 35 Polymère

Le polymère selon l'invention comprend au moins deux types d'unités. Il s'agit donc d'un copolymère. Le polymère est de préférence un copolymère statistique. Selon

un mode de réalisation préférentiel, le polymère ne comprend pas d'autres unités que celles mentionnées. Le polymère présente de préférence uniquement les unités comprenant un groupe bétaine et les unités alcoxylées, ou uniquement les unités comprenant un groupe bétaine et les unités hydroxylées. Le polymère est donc de  
5 préférence un copolymère binaire, par opposition à un terpolymère.

Sauf indications contraires, lorsqu'on parlera de masse molaire, il s'agira de la masse molaire moyenne en masse absolue, exprimée en g/mol. Celle-ci peut être déterminée par chromatographie de perméation de gel aqueux (GPC), par diffusion de  
10 lumière (DDL ou encore MALLS), avec un éluant aqueux ou un éluant organique ( par exemple le diméthylacétamide, le diméthylformamide ...) selon la composition du polymère.

Dans la présente demande, on désigne par unité dérivant d'un monomère une unité qui peut être obtenue directement à partir dudit monomère par polymérisation. Ainsi, par  
15 exemple, une unité dérivant d'un ester d'acide acrylique ou méthacrylique ne couvre pas une unité de formule  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ , respectivement, obtenue par exemple en polymérisant un ester d'acide acrylique ou méthacrylique, ou de l'acétate de vinyle, respectivement, puis en hydrolysant. Une unité dérivant d'acide acrylique ou méthacrylique couvre par exemple une unité obtenue en  
20 polymérisant un monomère (par exemple un ester d'acide acrylique ou méthacrylique), puis en faisant réagir (par exemple par hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-$ , ou  $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})-$ . Une unité dérivant d'un alcool vinylique couvre par exemple une unité obtenue en polymérisant un monomère (par exemple un ester vinylique), puis en faisant réagir (par exemple par  
25 hydrolyse) le polymère obtenu de manière à obtenir des unités de formule  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ .

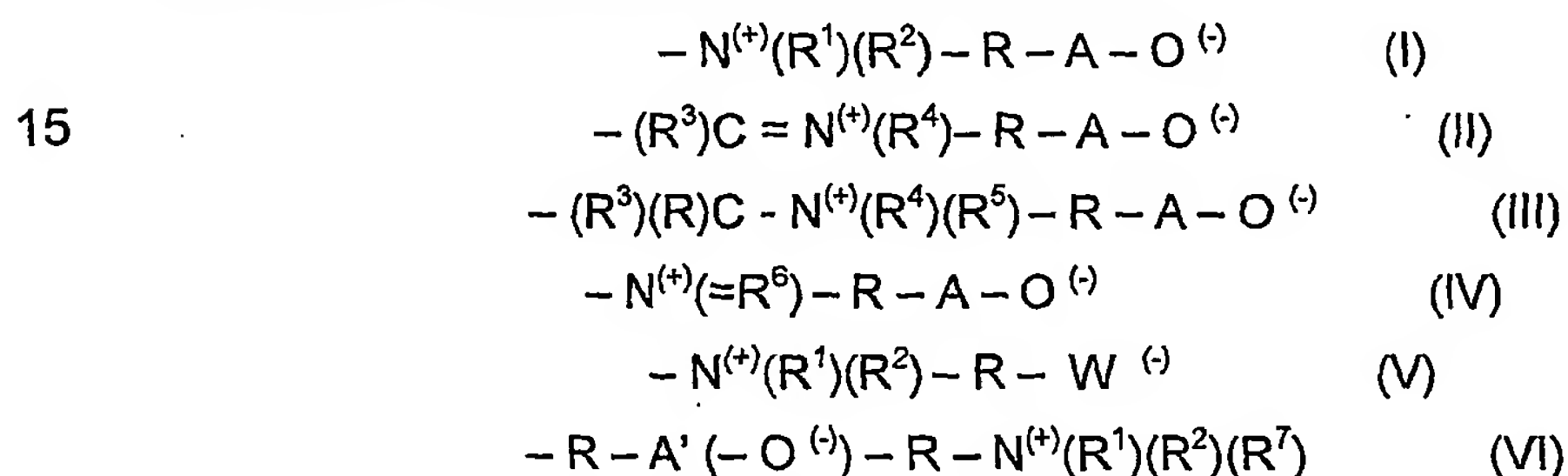
A titre de 1<sup>er</sup> groupe d'unités, le polymère comprend des unités comprenant un groupe bétaine qui comprend un groupe cationique et un groupe anionique. Au sein de  
30 ces unités, le nombre de charges positives est égal au nombre de charge négatives. Les unités sont électriquement neutres. Ces unités sont des unités zwitterioniques, le polymère est donc zwitterionique. Le polymère est ainsi généralement électriquement neutre, dans la mesure où les autres unités sont neutres. C'est le cas pour les unités polyalcoxylées ou les unités hydroxylées présentes dans le polymère. La proportion en  
35 moles d'unités comprenant un groupe bétaine est d'au moins 35%.

Le groupe bétaine présente une charge anionique permanente et une charge cationique permanente dans au moins une gamme de pH. Cette charge anionique

permanente peut être apportée par un ou des anions carbonate, sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate, éthénolates ... . La charge cationique peut être apportée par un ou des cations onium ou inium de la famille de l'azote (cations ammonium, pyrididium, imidazolinium), du phosphore (phosphonium, ...) ou du soufre (sulfonium, ...).

D'une manière préférentielle, les groupes bétaïnes sont des groupe pendants du polymère (ils sont disposés en peigne le long de la chaîne macromoléculaire du polymère).

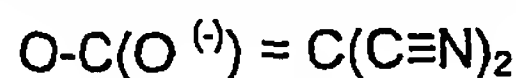
Les groupes bétaïnes peuvent être représentés, dans le cas des cations de la famille de l'azote, par les formules (I) à (V) présentant une charge cationique au centre de la fonction et une charge anionique en extrémité de la fonction et de formule (VI) présentant une charge anionique au centre de la fonction et une charge cationique en extrémité de la fonction, suivantes :



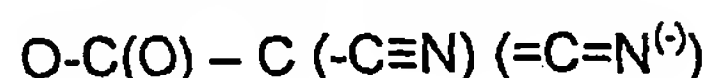
- formules (I) à (IV) dans lesquelles:

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^5$ , semblables ou différents représentent un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de carbone
- les symboles  $R^3$  et  $R^4$  représentent des radicaux hydrocarbonés formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes, d'azote notamment
- le symbole  $R^6$  représente un radical hydrocarboné formant avec l'atome d'azote un hétérocycle azoté, saturé ou insaturé, comportant éventuellement un ou plusieurs autres hétéroatomes, d'azote notamment
- le symbole  $R$  représente un radical alkylène linéaire ou ramifié comprenant de 1 à 15 atomes de carbone, de préférence de 2 à 4 atome de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes hydroxy, ou un radical benzylène
- le symbole  $A$  représente  $S(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(=O)$ ,  $OP(=O)(OR')$ ,  $P(=O)(OR')$  ou  $P(=O)(R')$ , où  $R'$  représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone ou un radical phényle
- formule (V) dans laquelle

- les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R$  ont la définition donnée ci-dessus
- le symbole  $W$  représente une fonction éthénolate de formule



5



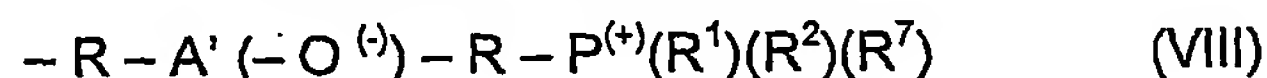
- formule (VI) dans laquelle,
  - les symboles  $R^1$  et  $R^2$ , ont la définition donnée ci-dessus
  - les symboles  $R^7$ , semblable ou différent de  $R^1$  ou  $R^2$ , représente un radical alkyle contenant de 1 à 7 atomes de carbone, de préférence de 1 à 2 atomes de
- le symbole  $A'$  représente  $-O-P(=O)-O-$ .

10

Dans le cas de cations de la famille du phosphore, on peut mentionner les groupes bétaines de formules (VII) et (VIII):



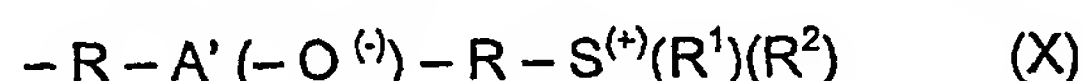
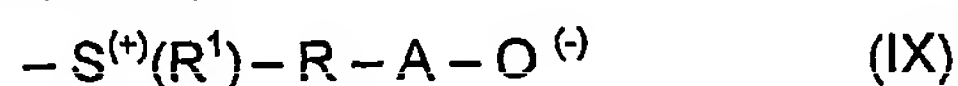
15



- formule (VII) dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R$  et  $A$  ont la définition donnée ci-dessus
- formule (VIII) dans laquelle
  - les symboles  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^7$  et  $R$  ont la définition donnée ci-dessus
- le symbole  $A'$  représente  $-O-P(=O)-O-$ .

20

Dans le cas de cations de la famille du soufre, on peut mentionner les groupes bétaines de formules (IX) et (X):



25

- formule (IX) dans laquelle les symboles  $R^1$ ,  $R$  et  $A$  ont la définition donnée ci-dessus
- formule (X) dans laquelle
  - les symboles  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R$  ont la définition donnée ci-dessus
  - le symbole  $A'$  représente  $-O-P(=O)-O-$ .

30

Les unités comprenant un groupe bétaine et éventuellement les unités alcoylées et/ou hydroxylées forment de préférence une chaîne hydrocarbonée polyalkylène (appelée aussi squelette) éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou de soufre.

35

Les groupes bétaines peuvent être reliés aux atomes de carbone d'une chaîne hydrocarbonée du polymère par l'intermédiaire notamment d'un motif hydrocarboné divalent ou polyvalent (par exemple alkylène ou arylène) éventuellement interrompu

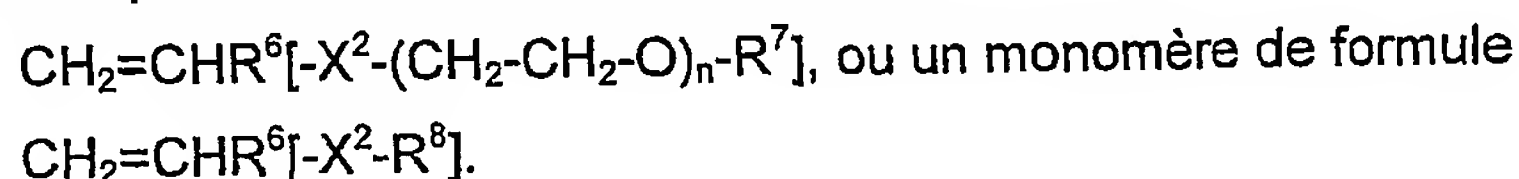


par un ou plusieurs hétéroatomes, d'oxygène notamment, un motif ester, un motif amide, ou bien par un lien valentiel.

Dans le polymère, l'ensemble des unités comprenant un groupe bétaine peut être constitué d'unités semblables ou différentes.

5

Le polymère peut notamment être obtenu par polymérisation radicalaire en solution aqueuse de monomères comprenant un monomère de formule



10 et de monomères comprenant un groupe bétaine éthyléniquement insaturé, notamment de monomères éthyléniquement insaturés portant au moins un groupe bétaine de formule (I) à (X) ci-dessus.

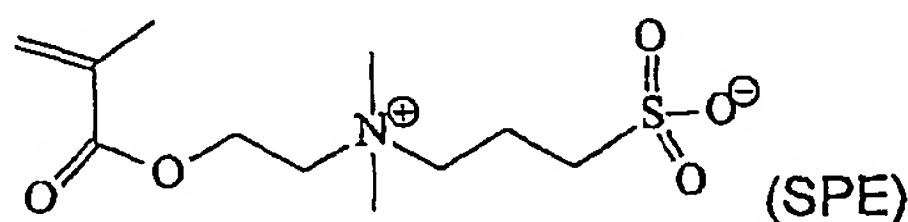
Lesdits monomères peuvent présenter, à titre d'exemple:

- un ou plusieurs radicaux hydrocarbonés mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment vinyle, allyle, styrényle ...)
- 15 - un ou plusieurs radicaux esters mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment acrylate, méthacrylate, maléate ...)
- un ou plusieurs radicaux amides mono- ou poly-éthyléniquement insaturés (notamment acrylamido, méthacrylamido ...).

20

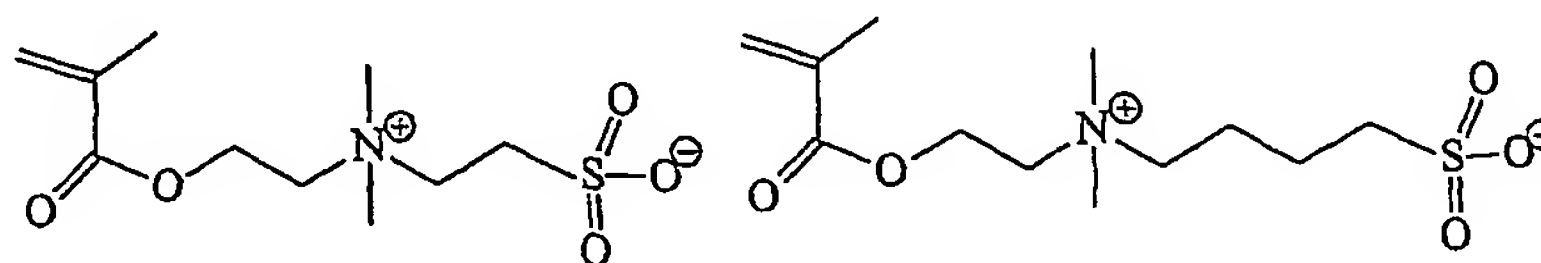
Les unités comprenant un groupe bétaine peuvent dériver d'au moins un monomère bétaine sélectionné dans le groupe constitué des monomères suivants:

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, comme:
- 25 - le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate, commercialisé par RASCHIG sous le nom SPE :



30

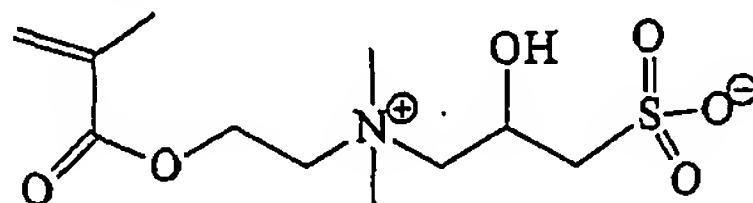
- le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate et le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate:



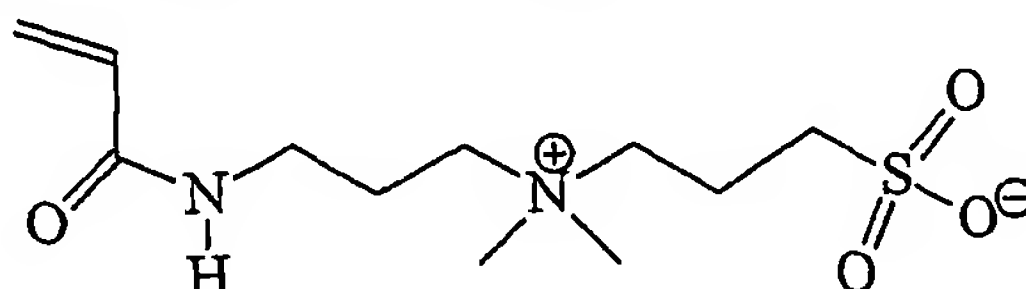
dont la synthèse est décrite dans l'article « Sulfobetaine Zwitterionomers based on n-butyl acrylate and 2-Ethoxyethyl acrylate : monomer synthesis and copolymerization behavior », Journal of Polymer Science 40, 511-523 (2002).

- le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate:

5



- le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide:

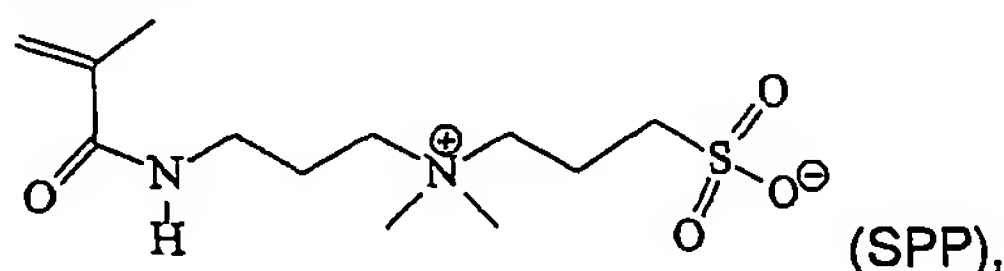


10

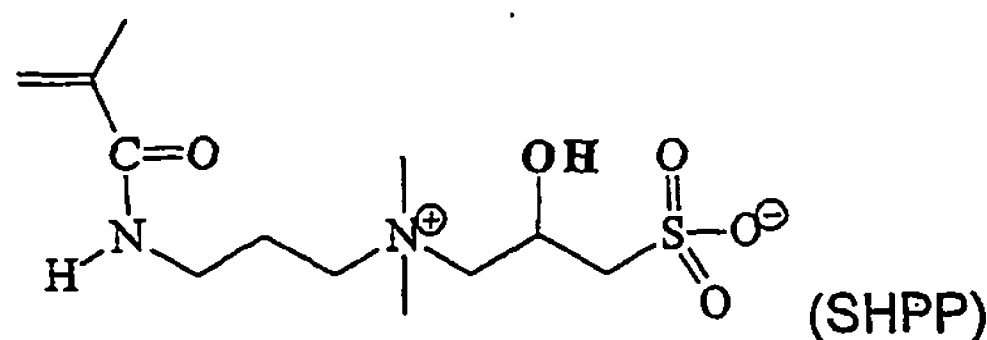
dont la synthèse est décrite dans l'article "Synthesis and solubility of the poly(sulfobetaine)s and the corresponding cationic polymers: 1. Synthesis and characterization of sulfobetaines and the corresponding cationic monomers by nuclear magnetic resonance spectra", Wen-Fu Lee and Chan-Chang Tsai, Polymer, 35 (10), 2210-2217 (1994).

- le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide, commercialisé par RASCHIG sous le nom SPP:

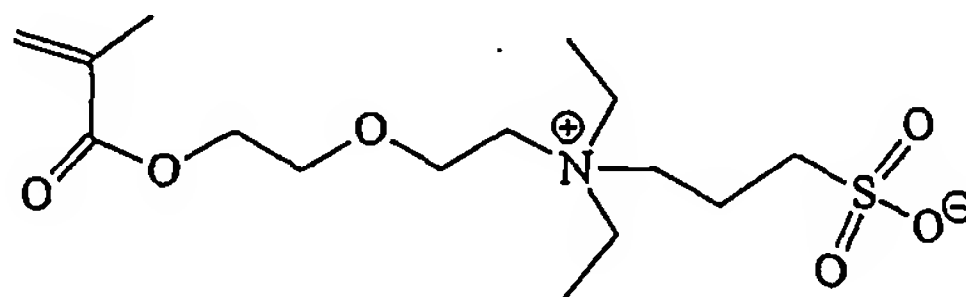
15



- le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium propyl méthacrylamido



- le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate:

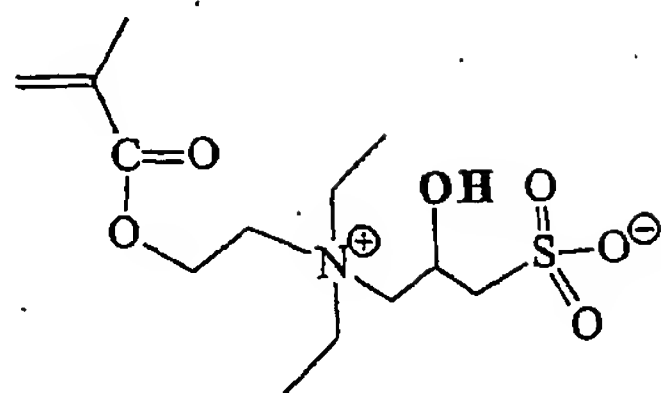


20

dont la synthèse est décrite dans l'article « Poly(sulphopropylbetaines) : 1. Synthesis and characterization », V. M. Monroy Soto and J. C. Galin, Polymer, 1984, Vol 25, 121-128.

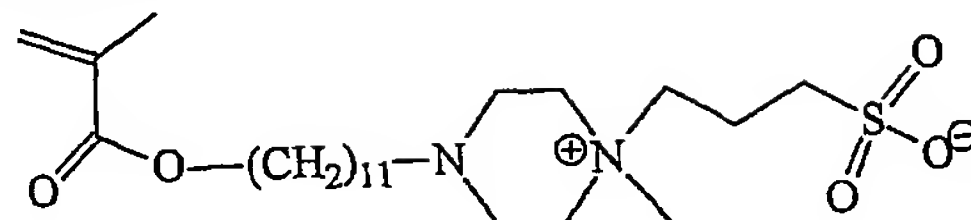
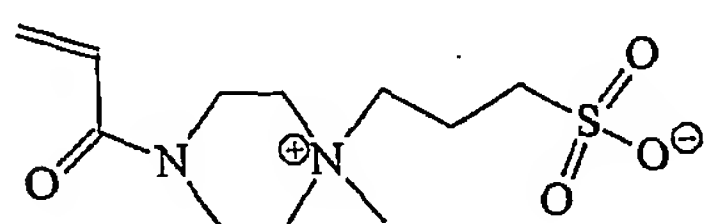
- le sulfohydroxypropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate:

9

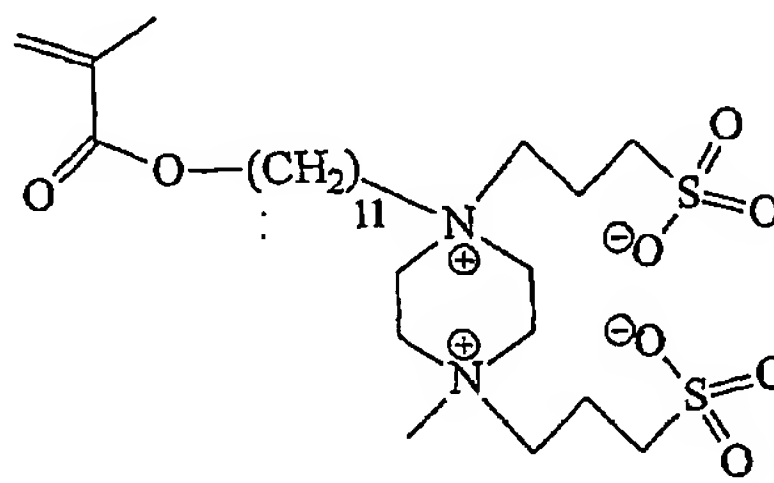


- les monomères bétaines hétérocycliques, comme:

- les sulfobétaines dérivées de la pipérazine:



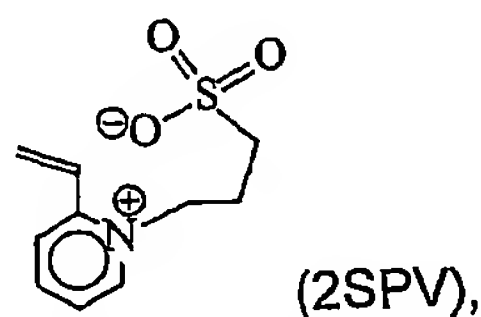
5



dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P. Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994)

10

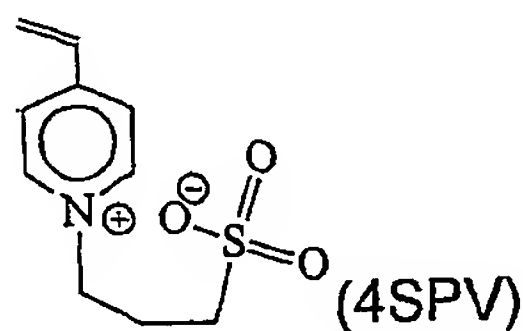
- les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, comme  
- la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine (2SPV), commercialisée par RASCHIG sous le nom SPV,



(2SPV),

15

- la 4-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine (4SPV) dont la synthèse est décrite dans l'article «Evidence of ionic aggregates in some ampholytic polymers by transmission electron microscopy», V. M. Castaño and A. E. González, J. Cardoso, O. Manero and V. M. Monroy, J. Mater. Res., 5 (3), 654-657 (1990):

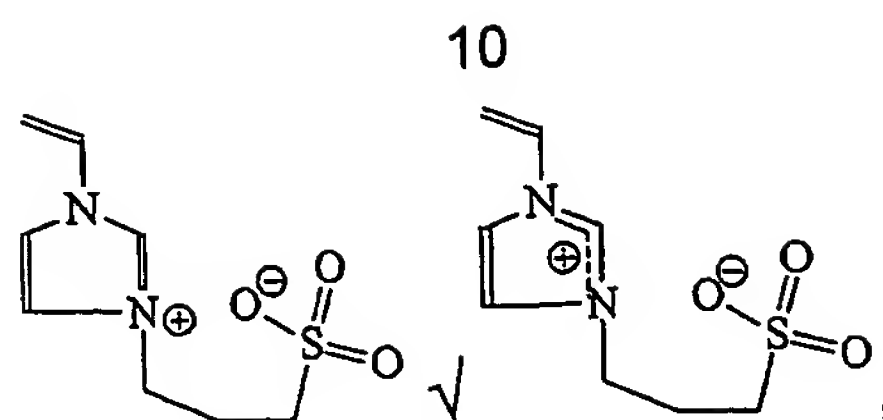


(4SPV)

20

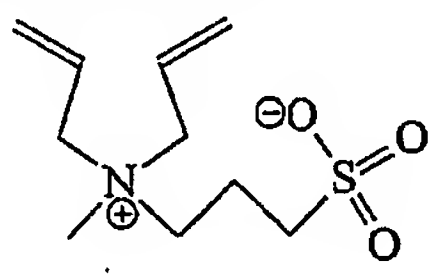
, - la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine:





dont la synthèse est décrite dans l'article "Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)", J. C. Salamone, W. Volkson, A.P. Oison, S.C. Israel, Polymer, 19, 1157-1162 (1978)

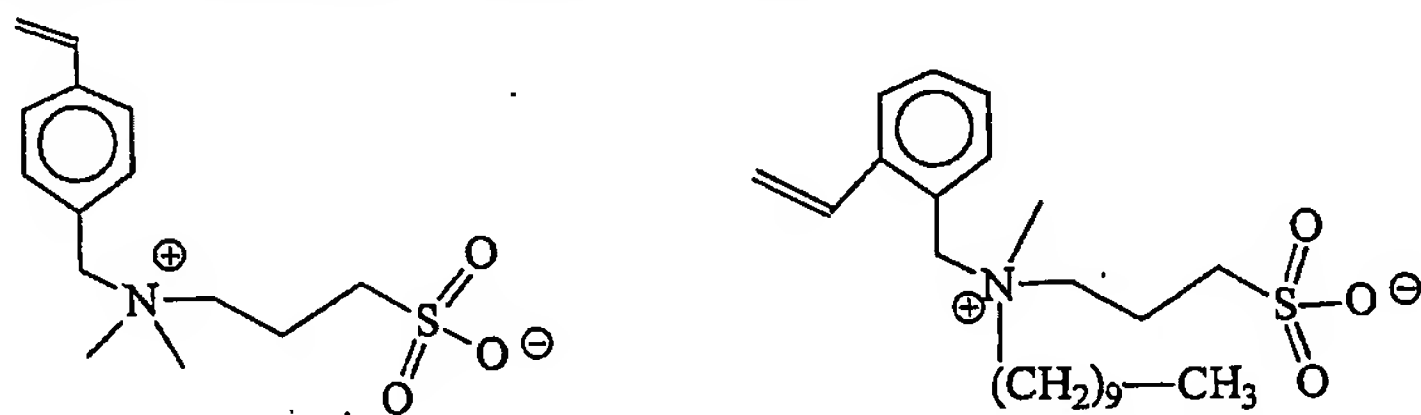
- 5 - les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, comme la sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine:



dont la synthèse est décrite dans l'article «New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers », Favresse, Philippe ; Laschewsky, Andre ,

- 10 Macromolecular Chemistry and Physics , 200(4), 887-895 (1999).

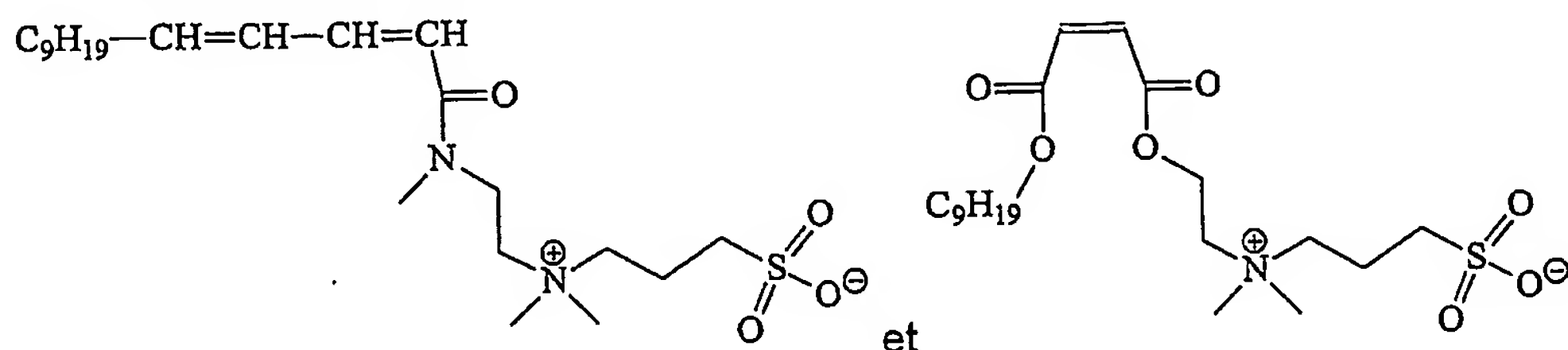
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques, comme:



dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P.

- 15 Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994).

- les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés comme:

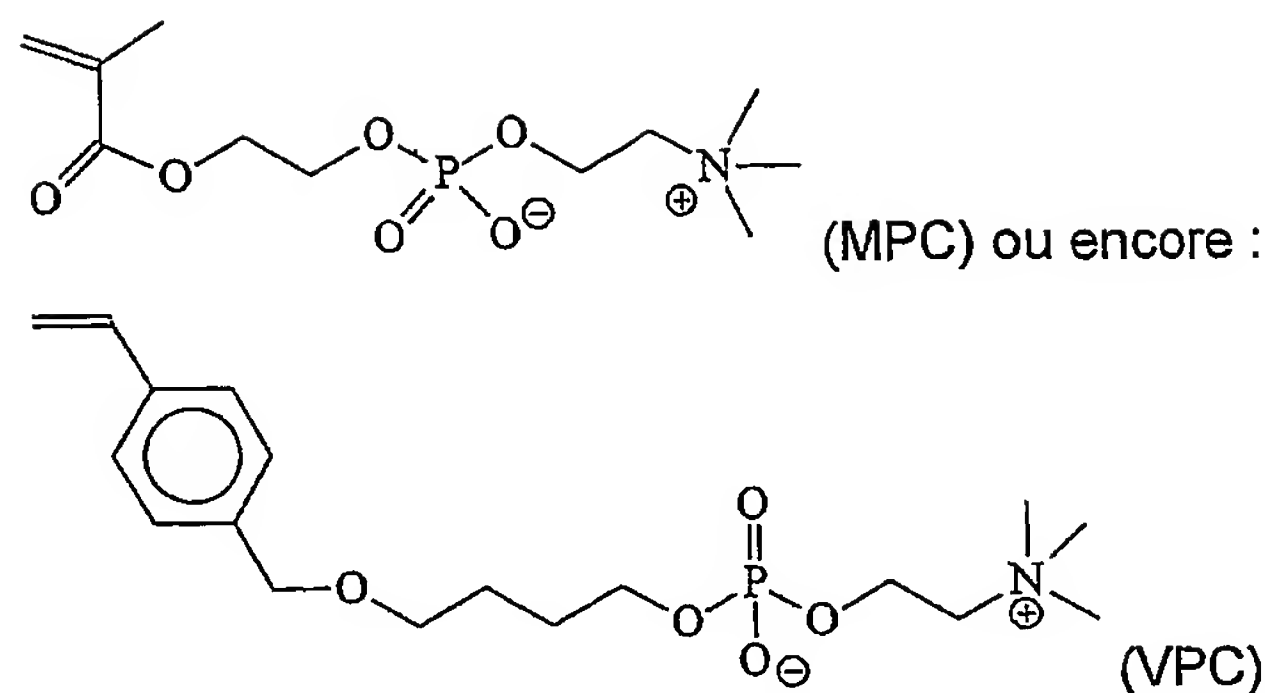


dont la synthèse est décrite dans l'article «Hydrophobically Modified Zwitterionic Polymers : Synthesis, Bulk Properties, and Miscibility with Inorganic Salts », P.

- 20 Koberle and A. Laschewsky, Macromolecules 27, 2165-2173 (1994)

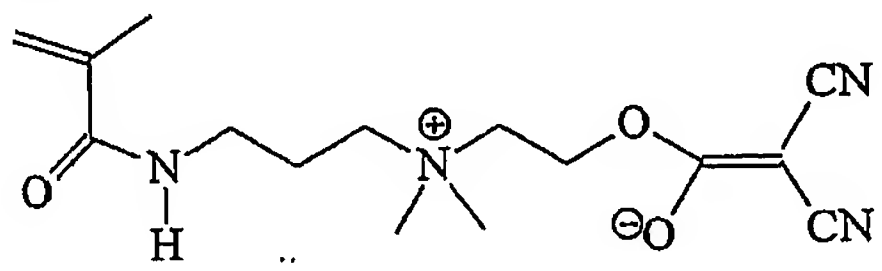
- les phosphobétaines, comme:

11



La synthèse du MPC et du VPC est décrite dans EP 810 239 B1 (Biocompatibles, Alistar et al.)

- 5 - les bétaines issues d'acétals cycliques, comme le ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide:



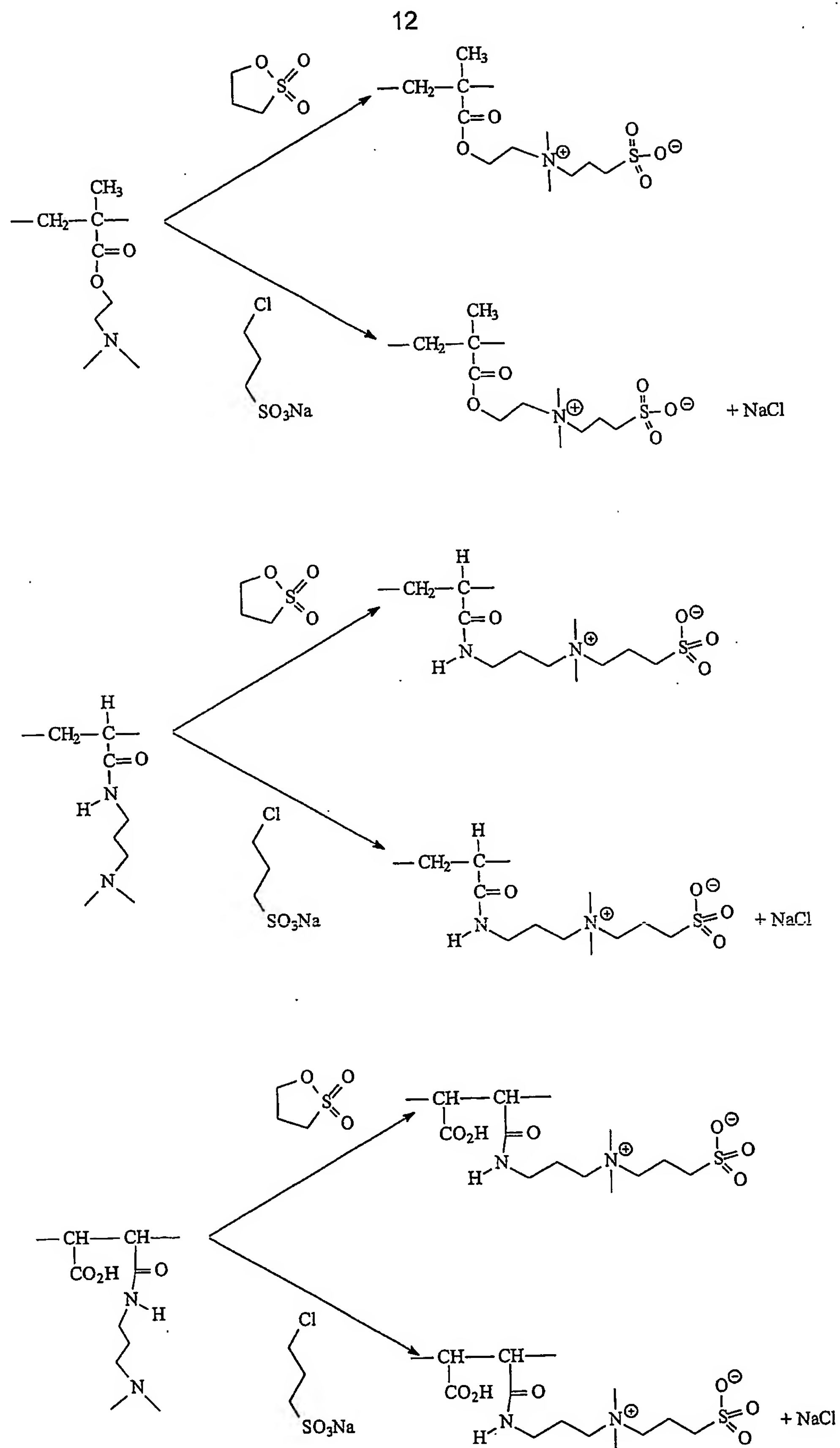
dont la synthèse décrite par M-L. Pujol-Fortin et al dans l'article «Poly(ammonium alkoxydicyanatoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions).

- 10 1. Synthesis», Macromolecules 24, 4523-4530 (1991).

Le polymère selon l'invention peut également être obtenu de manière connue par modification chimique d'un polymère dit polymère précurseur. Ainsi des unités sulfobétaïne peuvent être obtenues par modification chimique, à l'aide d'une sultone (propanesultone, butanesultone), d'un halogénoalkylsulfonate ou de tout autre

- 15 composé électrophile sulfonaté, d'un polymère à fonctions amines pendantes.

Quelques exemples de synthèse sont donnés ci-après:

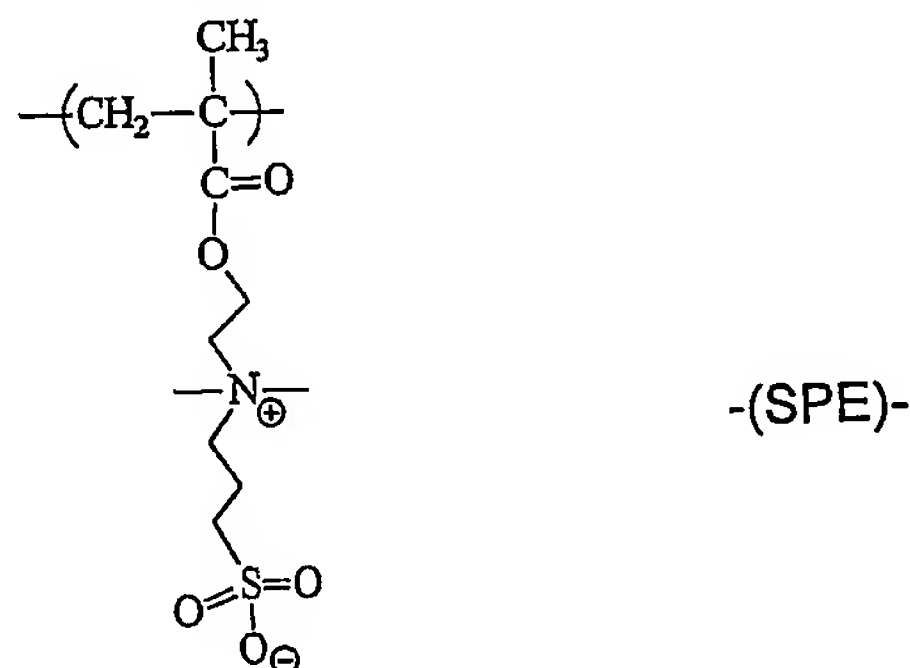


Les principales voies d'accès par modification chimique de polymère précurseur par les sultones et les halogenoalkylsulfonates sont décrites notamment dans les documents suivants:

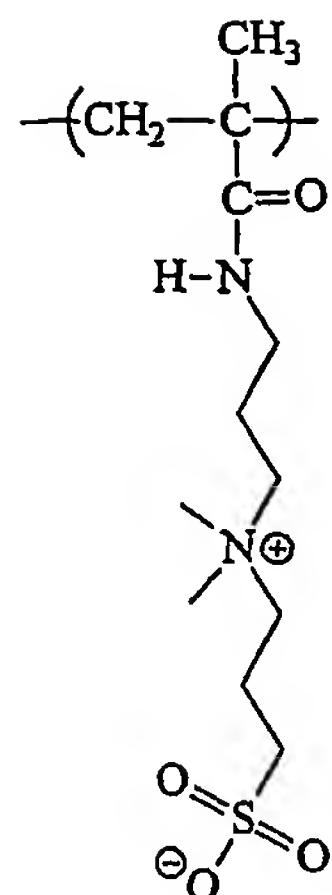
- "Synthesis and aqueous solution behaviour of copolymers containing sulfobetaine moieties in side chains", I.V. Berlinova, I.V. Dimitrov, R.G. Kalinova, N.G. Vladimirov, Polymer 41, 831-837 (2000)
- "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers: 3. Synthesis and dilute aqueous solution properties of poly(sulfobetaine)s derived from styrene-maleic anhydride", Wen-Fu Lee and Chun-Hsiung Lee, Polymer 38 (4), 971-979 (1997)
- "Poly(sulfobetaine)s and corresponding cationic polymers. VIII. Synthesis and aqueous solution properties of a cationic poly(methyl iodide quaternized styrene-N,N-dimethylaminopropyl maleamic acid) copolymer", Lee, Wen-Fu; Chen, Yan-Ming, Journal of Applied Polymer Science 80, 1619-1626 (2001)
- "Synthesis of polybetaines with narrow molecular mass distribution and controlled architecture", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham and Steven P. Armes, Chem. Commun., 1555-1556 (1996)
- "Synthesis and Properties of Low- Polydispersity Poly(sulfopropylbetaine)s and Their Block Copolymers", Andrew B. Lowe, Norman C. Billingham, and Steven P. Armes, Macromolecules 32, 2141-2146 (1999)
- demande de brevet japonais publiée le 21 décembre 1999, sous le numéro 11-349826.

La préparation de polyphosphonato- et phosphinatobétaïnes par modification chimique est reportée dans «New polymeric phosphonato-, phosphinato- and carboxybétaïnes», T. Hamaide, Makromolecular Chemistry 187, 1097-1107 (1986).

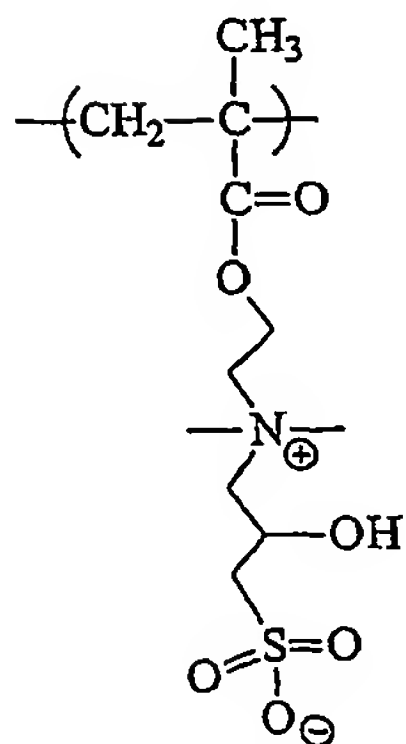
Selon un mode de réalisation préféré, les unités comprenant un groupe bétaine présentent l'une des formules suivantes:



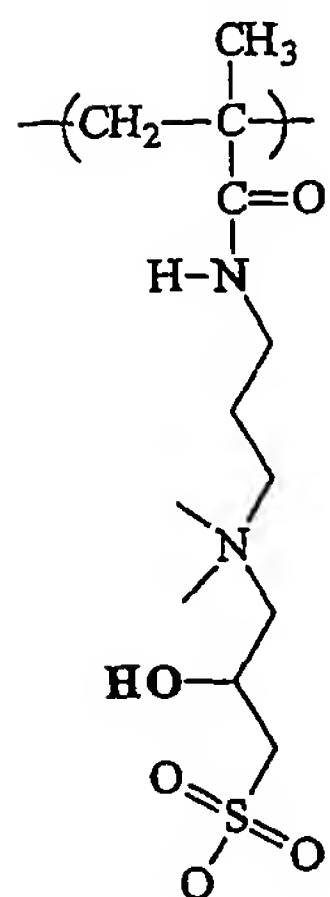
14



-(SPP)-

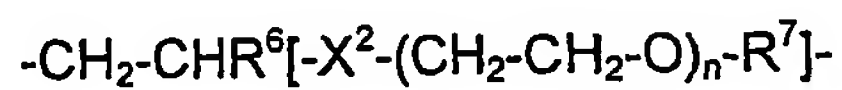


-(SHPE)-



-(SHPP)-

Le polymère selon l'invention peut comprendre également des unités alcoylées de formule suivante:



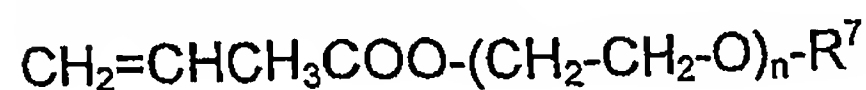
5

dans laquelle:

- R<sup>6</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- X<sup>2</sup> est un groupe de formule  $\text{---CO---O---}$ ,  $\text{---CO---NH---}$  ou  $\text{---C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{---}$
- n est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,

- R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène, groupe alkyle, ou un groupe tristyrylphenyl.

Préférentiellement les unités alcoxylées sont des unités dérivant d'un monomère de formule suivante:



5 dans laquelle:

- n est un nombre entier ou moyen supérieur ou égal à 1,

- R<sup>7</sup> est une groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe tristyrylphenyl.

10 Selon un premier mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10 de préférence supérieur ou égal à 15, et

- R<sup>7</sup> est un groupe méthyle.

On cite à titre d'exemple de monomère alcoxylé pour ce premier mode de réalisation,  $\alpha$ -monométhacrylate  $\omega$ -méthoxy PEG 1000, par exemple le Bisomer S10W

15 commercialisé par Laporte, dans lequel n est égal à 22 environ.

Selon un deuxième mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10, et

- R<sup>7</sup> est un groupe alkyle comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, de

20 préférence de 18 à 25.

On cite à titre d'exemple de monomère alcoxylé pour ce deuxième mode de réalisation le Sipomer BEM, commercialisé par Rhodia, dans lequel n est égal à 25 environ, et le nombre d'atomes de carbone est de 22.

25 Selon un troisième mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10, et

- R<sup>7</sup> est un groupe tristyrylphenyl.

On cite à titre d'exemple de monomère alcoxylé pour ce troisième mode de réalisation le Sipomer SEM 25, commercialisé par Rhodia, dans lequel n est égal  
30 à 25 environ.

Selon un troisième mode préférentiel, le monomère est tel que:

- n est supérieur ou égal à 10, et

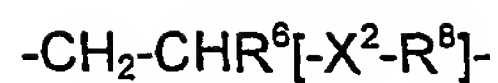
- R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène.

35

Le polymère selon l'invention peut comprendre également des unités hydroxylées de formule suivante:



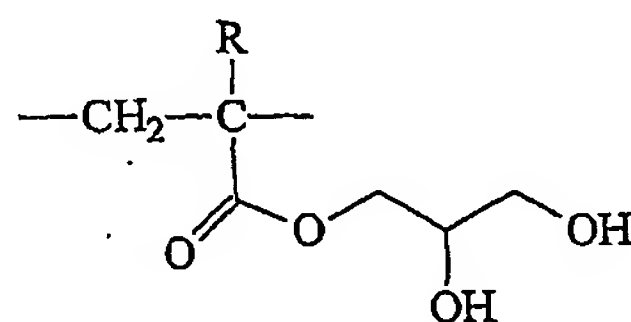
16



dans laquelle:

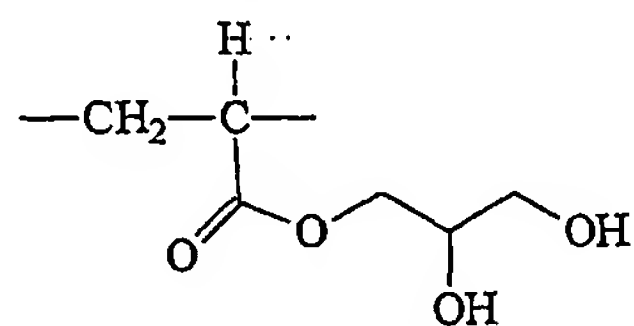
- 5
- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
  - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
  - $\text{R}^8$  est un groupe hydrocarboné à au moins deux atomes de carbone, comprenant au moins deux groupes  $-\text{OH}$ , de préférence sur deux atomes de carbone consécutifs.

Il peut s'agir par exemples d'unités de formule:

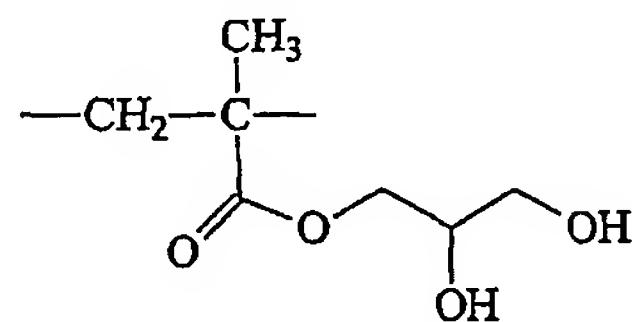


- 10 dans laquelle R et le groupe  $\text{R}^6$ , hydrogène ou groupe méthyle.

On cite les unités suivantes:

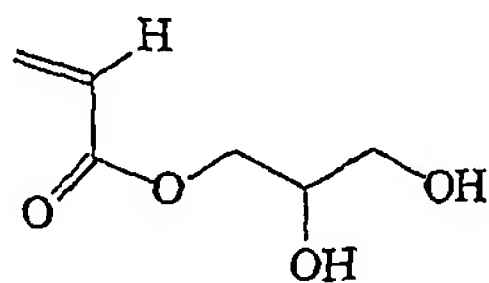


-(GMAc)-

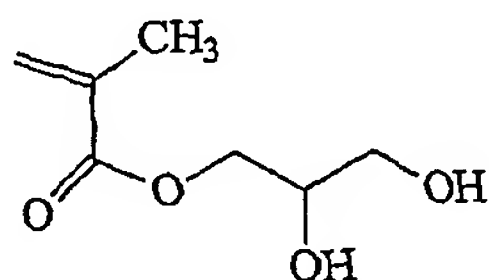


-(GMMA)-

A titre d'exemple de monomères conduisant à de telles unités après (co)polymérisation on peut citer le glycérol monoacrylate (GMAc) ou encore le glycérol monométhacrylate (GMMA, commercialisé par Röhm) :

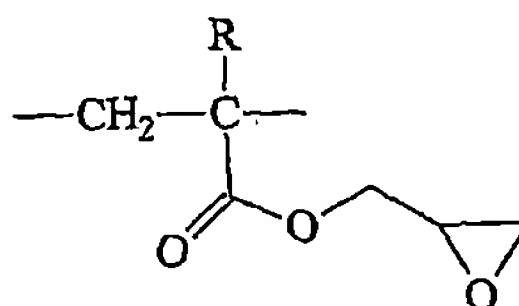


GMAc

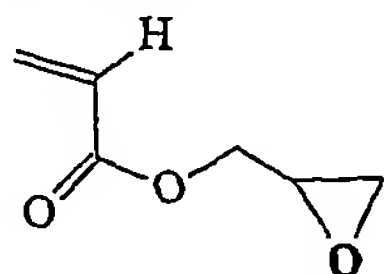


GMMA

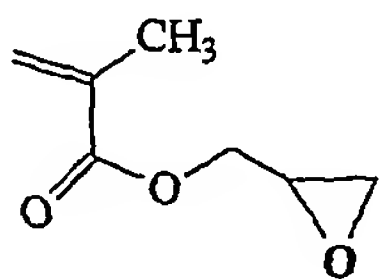
- 5 Les unités hydroxylées peuvent également être obtenues par modification chimique d'un polymère précurseur contenant, par exemple, des motifs époxy :



A titre d'exemple de monomères conduisant à de telles unités après (co)polymérisation on peut citer le glycidyl acrylate (GA) ou encore le glycidyl méthacrylate (GMA) :



GA



GMA

- 10 La masse molaire moyenne en masse est de préférence comprise entre 5000 g/mol et 400000 g/mol (valeur relative, calibrée en GPC aqueuse avec des étalons de polyoxyde d'éthylène). La masse molaire moyenne en masse absolue peut être de préférence comprise entre 10000 et 4000000 g/mol.

Selon un mode de réalisation avantageux, le polymère comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
  - de 55 à 1% en moles d'unités alcoylées,  
de préférence:
- 5    - de 70 à 90%, de préférence de 80 à 90 en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- de 10 à 30%, de préférence de 10 à 20% en moles d'unités alcoylées,

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le polymère comprend:

- 10    - de 80 à 100% exclu, en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- de 20 à 0% exclu, en moles d'unités hydroxylées.

#### Fluides de forage

- 15    L'invention concerne, selon un aspect, un fluide de forage comprenant le polymère. Il peut s'agir d'un fluide aqueux, ou non aqueux. Il peut s'agir d'un fluide aqueux, à base de silicates (ou "boue à base de silicates"), ou sans silicates. Il peut s'agir d'un fluide aqueux, à base de phosphates, ou sans phosphates. Il peut s'agir de fluides sans phosphates ni silicates.

- 20    La teneur en polymère dans le fluide de forage est avantageusement comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.

Pour les fluides aqueux à base de silicates, ou les utilisations dans ces fluides, les polymères comprenant les unités hydroxylées sont particulièrement avantageux.

- 25    Pour les fluides aqueux sans silicates, les polymères comprenant les unités alcoylées sont particulièrement avantageux.

On décrit brièvement ci-dessous ce que sont les opérations de forage.

- 30    Les opérations de forage consistent à creuser un trou au moyen d'un trépan en carbure de tungstène notamment, fixé à des tiges creuses vissées bout à bout. Le plus souvent, de la boue, ou fluide de forage, comprenant des additifs dans un vecteur liquide, est injectée dans le train de tiges. Cette boue remonte ensuite par le trou de sonde, extérieurement aux tiges, et entraîne des éléments de roches détachés lors de l'opération de forage. Dans le même temps, la boue chargée des roches établit une
- 35    contre pression qui consolide le trou. La boue est ensuite extraite du trou de forage pour être débarrassée des roches qu'elle contient avant d'être injectée à nouveau dans les tiges creuses de forage.

Dans de telles conditions de mise en œuvre, des additifs ajoutés à la boue confèrent à celle-ci un comportement rhéologique particulier. En effet, lorsqu'il est soumis à de très fortes contraintes de cisaillement et des températures élevées, ainsi que c'est le cas au niveau du trépan, le fluide doit avoir une viscosité suffisamment faible pour faciliter son évacuation vers l'extérieur des tiges creuses. Par contre, ce même fluide, chargé des roches, doit présenter une viscosité élevée afin de maintenir en suspension les déblais entraînés lors du forage.

Les fluides de forage (boue) sont connus de l'homme du métier. La composition exacte du fluide peut dépendre de la destination du fluide. Elle peut dépendre notamment des températures et pressions auxquelles le fluide sera soumis, de la nature des roches traversées par le puits, et de la nature des équipements de forage.

Les fluides de forages comprennent généralement un vecteur liquide et des additifs dissous ou dispersés dans le vecteur liquide. Les agents de consolidation des parois du puits et les agents réducteurs de filtrats sont de tels additifs.

Le vecteur liquide peut être de l'eau (le fluide de forage étant une composition à base d'eau comprenant des additifs dissous ou dispersés dans l'eau). Dans ce cas, on parle souvent de « boue à l'eau ». On mentionne que l'eau est souvent de l'eau de mer. Selon une mode particulier, le vecteur liquide est un vecteur à base de silicates ("boue à base de silicates"). Les boues à base de silicates sont une catégorie de boues à l'eau, comprenant des silicates. Elles sont connues de l'homme du métier. Ces boues sont très efficaces en termes de protection des agriles sensibles à l'eau, elle ne sont pas très coûteuses et sont considérées comme ayant un faible impact sur l'environnement. Elles sont capables à boucher des fissures des argiles de taille de quelque nanomètres jusqu'à de dizaines de micromètres. Néanmoins, elles présentent des inconvénients en terme d'accrétion des déblais et blocage des têtes de forage ("bit-balling"). Un autre inconvénient est le haut pH d'opération (autour de 12) et qui induits des risques en terme de sécurité des conditions de travail et/ou d'impact sur l'environnement, ainsi qu'une mauvaise lubrification. Des silicates liquides de sodium ou potassium sont des solutions des verres hydrosolubles de la formule chimique :  $M_2O_n(SiO_2)$ , où M peut être  $Na^+$  or  $K^+$  et n est le ratio molaire (le nombre de molécules  $SiO_2$  pour une molécule  $M_2O$ ). n varie de préférence de 1,5 à 3,3 pour des produits commerciaux. Dans des fluides de forage, le ratio 2,0 est typiquement utilisé. On pense que les silicates protègent les argiles natives sensibles à l'eau de l'invasion d'eau par deux mécanismes:

- gélification: le fluide dans les pores des argiles a un pH près du neutre. Quand les oligomères des silicates sont amenés à ce pH, ils polymérisent et forment des réseaux tridimensionnels.

Précipitation: le fluide dans les pores des argiles contient des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  qui interagissent avec les oligomères des silicates pour former des précipités insolubles.

5 Le vecteur liquide peut également être une émulsion eau dans huile. Dans ce cas on parle souvent de « boue à l'huile ». Ces dernières sont plus coûteuses que les boues à l'eau, mais peuvent être préférées dans le cas de forage de puits très profonds (conditions de forage HP/HT; haute pression haute températures). Le polymère peut être utilisé avec les deux types de vecteurs. Toutefois, les vecteurs à base d'eau (boue à l'eau) sont préférés, en particulier les vecteurs à base de silicates (boue à base de  
10 silicate).

Le polymère selon l'invention peut entrer dans la composition du fluide de forage en remplacement ou en complément d'un agent de consolidation des parois du puits (well bore consolidation) et/ou d'agents réducteurs de filtrat et/ou d'agents de lubrification, et/ou d'agents d'inhibition de l'accrétion.

15 Parmi les additifs qui peuvent être compris dans les fluides de forage; outre les agents de consolidation des parois et/ou les agents réducteurs de filtrat, on cite:

- les agents de contrôle de la rhéologie: il peut s'agir d'agents rendant le fluide viscoélastique, de rhéofluidifiants, d'agents épaississants. On cite par exemple les polysaccharides, comme le guar ou l'amidon, les gommex xanthane, et les dérivés de  
20 ces composés.
- des agents de contrôle de la force ionique du fluide. Il s'agit par exemple de sels.
- des émulsifiants, dans les boues à huile en particulier, par exemple les émulsifiants décrits dans la demande de brevet WO 01/94495.
- des dispersants.
- 25 - des agents anti-tartre, par exemple des polymères comprenant des unités dérivées de l'acide acrylique ou de l'acide vinyl sulfonique.
- des agents de contrôle de la densité du fluide, par exemple du sulfate de Barium.
- des capteurs d'oxygène et/ou autres stabilisants chimiques.

30 On donne toutefois ci-dessous plus de détails quant à certains composés pouvant entrer dans la composition de fluides de forage.

Les fluides de forage peuvent comprendre des polyphosphates, des tannins, des lignosulfonates, des dérivés de lignine, des tourbes et lignites, des polyacrylates, des polynaphtalène sulfonates, seuls ou en mélange.

35 La quantité d'agent fluidifiant ou dispersant est variable. A titre indicatif, celle-ci est comprise entre 0 et 1% par rapport au poids total du fluide.

Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre en outre un capteur d'oxygène. Ce type d'additif a pour objet de piéger l'oxygène présent dans les boues de forages et qui peuvent entraîner une dégradation de certains additifs.

Parmi les produits de ce type, on peut citer par exemple les hydroxylamines, l'hydrazine, les sulfites, les bisulfites, les hydrosulfites, les borohydrures.

Selon un mode de réalisation particulier, on utilise l'hydrazine comme capteur d'oxygène car elle n'entraîne pas la formation de précipités insolubles favorisant l'apparition de bouchons dans le puits. L'hydrazine peut se trouver sous une forme anhydre ou hydratée, sous forme de sels comme par exemples les chlorure, sulfate, ou encore sous forme de carbohydrazide.

Généralement la teneur en additif de ce type varie entre 0 et 0,25%.

Le fluide de forage selon l'invention peut comprendre de plus, au moins un composé alourdissant et/ou au moins un colloïde minéral.

Les éléments alourdissants contribuent à maintenir une pression hydrostatique suffisante dans le puits et à maintenir en suspension les roches entraînées lors de l'opération de forage. De tels composés sont classiquement choisis parmi les sels solubles précédemment cités et les sels peu ou très peu solubles. Parmi les sels peu solubles, on peut citer sans intention de s'y limiter, les sulfates, silicates ou carbonates de métaux alcalino-terreux, comme le sulfate de baryum, le carbonate de calcium.

On peut de même utiliser des bromures de métaux alcalino-terreux ou de zinc tels que le bromure de potassium, le bromure de zinc. On peut aussi utiliser des oxydes ou sulfure ou sous arséniate de fer. On peut également utiliser le sulfate de strontium, voire dans certains cas de forte densité du Galène (sulfure de plomb).

Les colloïdes minéraux, qui sont des composés substantiellement insolubles dans les conditions d'utilisation du fluide selon l'invention, sont des agents modifiant la rhéologie du milieu et permettant de maintenir les déblais en suspension dans ce dernier. L'attapulgite, la baryte, la bentonite, seules ou en mélange, en sont les exemples les plus couramment utilisés. Il est à noter que si l'on met en oeuvre un fluide comprenant un colloïde minéral, ce dernier sera de préférence de l'attapulgite.

Les teneurs en alourdissants et en colloïdes minéraux dépendent de plusieurs facteurs qui ne sont pas uniquement techniques. En effet, si ces teneurs sont bien évidemment fixées en fonction de la nature des sols traversés, l'importance du coût engendré par l'usage de ces additifs est prise en compte (présence sur place ou non, coût, etc.).

Bien souvent, et toujours dans le but de minimiser les frais encourus, la préparation du fluide de forage est réalisée avec l'eau présente sur le site de forage. Ainsi, il n'est pas rare de se trouver en présence d'eau de formation (par opposition aux



eaux de composition, c'est-à-dire aux eaux préparées dans un but particulier) chargées en sels, comme l'eau de mer, les eaux saumurées ou les eaux dures. Dans ce cas, la teneur en sels dans l'eau employée varie selon la provenance de celle-ci.

Il peut toutefois arriver que l'eau disponible soit de l'eau non ou peu chargée.

- 5 Dans ce cas, il peut être approprié d'ajouter des sels, tels que des chlorures par exemple.

On peut également ajouter, si nécessaire, des sels minéraux pour favoriser la précipitation de certains ions, s'ils sont présents, et en particulier des ions divalents. On peut mentionner par exemple l'addition de carbonate de soude pour précipiter le  
10 calcium, ou le bicarbonate de soude pour précipiter la chaux, notamment lors de reforages dans le ciment. On peut encore citer l'addition de gypse ou de chlorure de calcium pour limiter le gonflement des argiles, l'addition d'hydroxyde de calcium, ou de chaux éteinte, pour débicarbonater des boues contaminées par du dioxyde de carbone.

La teneur en sels est là encore fonction des roches traversées et des eaux  
15 disponibles sur le site d'exploitation et l'on peut effectuer les opérations en présence de fluides saturés en sels.

Bien évidemment, le fluide de forage selon la présente invention peut comprendre des additifs habituels de la classe des polysaccharides de haut poids moléculaire, comme le succinoglycane, le wellan, le gellan, utiles en tant que viscosants.

20 D'autres additifs classiques pour des applications concernant l'exploitation de gisements pétroliers peuvent entrer dans la composition du fluide. Ainsi, on peut mentionner les agents de transfert de radicaux libres, comme les alcools inférieurs, les thiourées, l'hydroquinone ; les biocides, les agents chélatants, les tensioactifs, des anti-mousses, des agents anti-corrosion par exemple.

25

### Effets

#### Agent d'inhibition de gonflement des argiles.

Lors du forage de puits, en particulier lors du forage de puits destinés à la récupération de pétrole et/ou de gaz, on fore souvent à travers de roches argileuses, en  
30 particulier à travers des argiles schisteuse («shale» en anglais). Ces roches ont tendance à gonfler au contact des fluides de forage, en particulier au contact de fluides aqueux. Le gonflement est une conséquence d'une pénétration du fluide dans les roches. Un tel gonflement pose plusieurs problèmes.

Le gonflement le long des parois du puits, crée des protubérances, ce qui gêne la  
35 circulation du fluide de forage et des outils de forage. De plus le gonflement peut mener à une désagrégation, créant des aspérités le long des parois. Ces aspérités et protubérances peuvent créer de points de faiblesse mécanique du puits. La matière

désagrégée est constituée de fines plaquettes qui peuvent altérer les propriétés rhéologiques du fluide, et ainsi gêner sa circulation, et/ou bloquer l'outil de forage.

Un agent d'inhibition du gonflement des argiles vise à empêcher la pénétration du fluide dans les roches le long des parois, à inhiber le gonflement et/ou la désagrégation.

- 5 Il peut s'agir d'une consolidation des parois du puits («well bore consolidation»).

Les roches argileuses déblayées, en particulier les schistes argileux, en suspension dans les fluides, peuvent poser des problèmes. Ces roches en suspension peuvent gonfler, se désagréger, et modifier ainsi les propriétés rhéologiques des fluides, comme expliqué ci-dessus. Un agent d'inhibition du gonflement des argiles vise à empêcher la pénétration dans les roches déblayées en suspension, et/ou à inhiber la désagrégation.

#### Agent d'inhibition de l'accrétion

- 15 D'autre part, les roches en suspension ont tendance à s'agréger. On parle d'accrétion. Les agrégats formés peuvent gêner la circulation du fluide et des outils. Ils peuvent de plus venir envelopper la tête de forage et ainsi la bloquer (phénomène de «bit-balling» en anglais). Un agent d'inhibition de l'accrétion des roches forées déblayées vise à éviter ces phénomènes. On note qu'un agent usuel peut former un film, ou être adsorbé, à la surface de roches déblayées sans pour autant éviter leur agglomération (accrétion). Un agent d'inhibition du gonflement des argiles mal adapté peut même favoriser cette accrétion. Il existe des besoins pour des agents combinant l'inhibition du gonflement des argiles et l'inhibition de l'accrétion.

#### Réducteur de filtrats

- 25 La réduction du filtrat est l'évitement de la perte de fluide dans le puits par infiltration dans les roches. Le perte de fluide est à éviter pour des raisons économiques (coût du fluide), pour des raisons de sécurité, et pour des raisons de productivité. En effet, si le fluide vient à faire défaut, les outils de forages peuvent être endommagés à cause de surchauffes, d'une mauvaise lubrification, ou d'un blocage mécanique par des roches mal évacuées et nécessiter un arrêt temporaire de l'opération de forage.

Les polymères selon l'invention présentent de plus des propriétés rhéologiques intéressantes (augmentation de la viscosité) en présence de fortes concentrations en sels (saumures).

- 35 Les polymères peuvent notamment être utilisés à titre d'agents 2 en 1, ou plus, combinant plusieurs fonctions choisies parmi les suivantes

- inhibition du gonflement des argiles et/ou consolidation des parois d'un puits ("well-bore consolidation"),
- inhibition de l'accrétion et/ou inhibition du blocage des têtes de forage (inhibition du "bit-balling"),
- 5    - lubrification,
- réduction du filtrat,
- contrôle de la rhéologie.

Les utilisations à titre d'agents 2 en 1 simplifient techniquement et économiquement les formulations des fluides. Les utilisations en tant qu'agents inhibant le gonflement des argiles et inhibant l'accrétion sont particulièrement avantageuses.

Ils peuvent être utilisés à titre d'agent 2 en 1 de contrôle de la rhéologie et d'inhibiteur du gonflement d'argiles, simplifiant ainsi techniquement et économiquement les formulations.

15

#### Utilisations

Comme mentionné précédemment, l'invention concerne également l'utilisation dans un fluide de forage en tant qu'agent d'inhibition de gonflement des argiles, et/ou en tant que réducteur de filtrats, dans un fluide de forage, d'un polymère comprenant au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique.

Dans le cadre de cette utilisation, tout ce qui a été indiqué en ce qui concerne le polymère précédemment peut être mis en œuvre, et n'est pas à nouveau indiqué ici. La présence des unités alcoylées ou hydroxylées étant cependant optionnelle. On mentionne que le polymère, dans le cadre de cette utilisation ne comprend de préférence pas d'autres unités que les unités comprenant un groupe bétaine, et éventuellement les unités alcoylées ou hydroxylées.

Avantageusement, selon un mode de réalisation, le polymère comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- 30    - de 55 à 1% en moles d'unités alcoylées,
- de préférence:
- de 80 à 90% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- de 10 à 20% en moles d'unités alcoylées,

Avantageusement, selon un autre mode de réalisation, le polymère comprend:

- de 80 à 100% exclu, en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- 35    - de 20 à 0% exclu, en moles d'unités hydroxylées.

Dans des fluides de forage aqueux à base de silicates, on utilise avantageusement le polymère qui comprend les unités hydroxylées.

- 5 Dans des fluides de forage aqueux sans silicates, on utilise avantageusement le polymère qui comprend les unités alcoxylées.

Dans le cadre de l'utilisation selon l'invention, le fluide de forage est de préférence un fluide pour le forage d'un puits destiné à la récupération de pétrole et/ou de gaz. La  
10 teneur en polymère dans le fluide de forage est avantageusement comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.

Dans le cadre de l'utilisation selon l'invention, le polymère est un agent d'inhibition de gonflement des argiles. Il peut être ainsi un agent de consolidation des parois du puits. Il peut être ainsi, également ou alternativement, un agent d'inhibition de l'accrétion  
15 des roches forées déblayées.

Dans le cadre de l'utilisation, le polymère peut être également ou alternativement un agent réducteur de filtrats.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des  
20 exemples ci-dessous, sans caractère limitatif.

### **EXEMPLES**

Exemple 1: Polymère comprenant des unités SPE et des unités polyalcoxylées  
25 (03VTA003, "SPE/PEG 70/30")

On prépare un copolymère comprenant 70% en nombre d'unités dérivant de SPE et 30% en nombre d'unités dérivant de Bisomer S10W, de masse molaire moyenne en nombre  $M_n=15000$  g/mol, de masse molaire moyenne en masse  $M_w=26000$  g/mol. (valeur relative mesurée par GPC aqueuse avec étalonnage des échantillons de  
30 polyoxyde d'éthylène) par polymérisation radicalaire dans un mélange eau/éthanol de la façon suivante:

Dans un réacteur SVL multicols de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 5,60g de SPE (soit 0,020 moles), commercialisé par la société Raschig, 9,45g de Bisomer S10W (soit 0,009  
35 moles), commercialisé par la société Laporte, 398g d'eau et 261,90g d'éthanol. Ce mélange est ensuite chauffé à 78°C. Quand cette température est atteinte (temps noté  $t^0$ ), sont introduits :

26

- en une seule fois (à t°) : 0,8250g de persulfate d'ammonium (soit 0,004 moles) solubilisé dans 20g d'eau
  - en continu pendant 2h30mn (de t° à t° + 2h30mn) à l'aide d'un pousse-seringue : 2,4750g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 60g d'eau
- 5    - en continu pendant 2h (de t° à t° + 2h) à l'aide d'un pousse-seringue : une solution contenant 50,85g de SPE (soit 0,182 moles), 84,15g de Bisomer S10W (soit 0,078 moles) et 205,80g d'eau

Une fois la dernière introduction terminée (à t°+2h30mn), le milieu réactionnel est maintenu à 78°C durant 1h30. Le chauffage est ensuite stoppé.

- 10    Lorsque le réacteur est revenu à température ambiante, de l'eau est ajoutée puis l'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 27,3% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h), un pH de 2,0 et une viscosité Brookfield de 36 mPa.s (mesurée avec mobile RV1, à 50 rpm, à T ambiante).
- 15    On mesure aussi les masses molaires moyennes absolues: Mw = 65 000 g/mole, Mn = 8 000 g/mole.

Exemple 2: Polymère comprenant des unités SPE et des unités polyalcoxylées (03VTA002, "SPE/PEG 85/15")

- 20    On prépare un copolymère comprenant 85% en nombre d'unités dérivant de SPE et 15% en nombre d'unités dérivant de Bisomer S10W, de masse molaire moyenne en nombre Mn=15000 g/mol, de masse molaire moyenne en masse Mw=23000 g/mol. (valeur relative mesurée par GPC aqueuse avec étalonnage des échantillons de polyoxyde d'éthylène) par polymérisation radicalaire dans un mélange eau/éthanol de la
- 25    façon suivante:

- Dans un réacteur SVL multicolis de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 8,90g de SPE (soit 0,032 moles), commercialisé par la société Raschig, 6,09g de Bisomer S10W (soit 0,006 moles), commercialisé par la société Laporte, 403,75g d'eau et 261,90g d'éthanol. Ce
- 30    mélange est ensuite chauffé à 78°C. Quand cette température est atteinte (temps noté t°), sont introduits :
- en une seule fois (à t°) : 1,0650g de persulfate d'ammonium (soit 0,005 moles) solubilisé dans 20g d'eau
  - en continu pendant 2h30mn (de t° à t° + 2h30mn) à l'aide d'un pousse-seringue :
- 35    3,2100g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 60g d'eau



- en continu pendant 2h (de  $t^{\circ}$  à  $t^{\circ} + 2h$ ) à l'aide d'un pousse-seringue : une solution contenant 80,30g de SPE (soit 0,287 moles), 54,75g de Bisomer S10W (soit 0,051 moles) et 169g d'eau

Une fois la dernière introduction terminée (à  $t^{\circ}+2h30mn$ ), le milieu réactionnel est  
5 maintenu à 78°C durant 1h30. Le chauffage est ensuite stoppé.

Lorsque le réacteur est revenu à température ambiante, de l'eau est ajoutée puis l'éthanol est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 21,9% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h), un pH de 2,0 et une  
10 viscosité Brookfield de 31 mPa.s (mesurée avec mobile RV1, à 50 rpm, à T ambiante).  
On mesure aussi les masses molaires moyennes absolues:  $M_w = 57\,500$  g/mole,  $M_n = 6\,500$  g/mole.

Exemple 3: Polymère comprenant des unités SPE et des unités polyalcoylées  
15 (03VTA001, "SPE/PEG 92,5/7,5")

On prépare de la même façon un copolymère comprenant 92,5% en nombre d'unités dérivant de SPE et 7,5% en nombre d'unités dérivant de Bisomer S10W, de masse molaire moyenne en nombre  $M_n=14000$  g/mol, de masse molaire moyenne en masse  $M_w=21000$  g/mol (valeur relative), à 25,3% en poids d'extrait sec, dans un mélange  
20 eau/ethanol 70/30. On mesure aussi les masses molaires moyennes absolues:  $M_w = 54\,000$  g/mole,  $M_n = 7\,500$  g/mole.

Exemple 4: HomoPolymère comprenant des unités SPE (03VTA149, "SPE")

On prépare un polymère comprenant essentiellement des unités dérivant de SPE, de  
25 masse molaire moyenne en poids  $M_w=11300$  g/mol (valeur relative), à 30% en poids d'extrait sec, par polymérisation radicalaire dans l'eau de la façon suivante:

Dans un réacteur tri-cols de 500ml muni d'une ancre téflon et plongeant dans un bain d'huile thermostaté, on charge à température ambiante 90g de SPE et 403,75g d'eau. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à 98°C. Quand cette température est atteinte  
30 (temps noté  $t^{\circ}$ ), sont introduits :

- en une seule fois (à  $t^{\circ}$ ) : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau
- en une seule fois à  $t^{\circ}+5mn$  : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau
- en une seule fois à  $t^{\circ}+10mn$  : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g  
35 d'eau
- en une seule fois à  $t^{\circ}+15mn$  : 1,84g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 20g d'eau



Une fois la dernière introduction terminée (à  $t^{\circ}+15\text{mn}$ ), le milieu réactionnel est maintenu à  $78^{\circ}\text{C}$  durant 5h45 (jusqu'à  $t^{\circ}+6\text{h}$ ). Le chauffage est ensuite stoppé.

Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 30% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à  $115^{\circ}\text{C}$  durant 2h), un pH de 1,5 et une viscosité Brookfield de 30 mPa.s (mesurée avec mobile RV1, à 50 rpm, à T ambiante).

On mesure aussi les masses molaires absolues:  $M_w = 30\,000\text{ g/mole}$ ,  $M_n = 4\,000\text{ g/mole}$

Exemple 5 : Polymère comprenant des unités SPE et des unités diols vicinaux

10 (03VTA021, "SPE/GMMA 99,9/0,1") :

On prépare un copolymère comprenant 99,9% en nombre d'unités dérivant de SPE et 0,1% en nombre d'unités de GMMA, de masse molaire moyenne en nombre  $M_n=22\,000\text{ g/mol}$ , de masse molaire moyenne en masse  $M_w=216\,000\text{ g/mol}$ . (valeur relative) par polymérisation radicalaire dans un mélange eau/éthanol de la façon suivante:

15 Dans un réacteur SVL multicols de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 289,82g de SPE (soit 1,073 moles), commercialisé par la société Raschig, 0,18g de GMMA (soit 0,001 moles), commercialisé par la société Röhm et 430g d'eau. Ce mélange est ensuite chauffé à  $80^{\circ}\text{C}$ . Quand cette température est atteinte (temps noté  $t^{\circ}$ ), on introduit en une seule  
20 fois (à  $t^{\circ}$ ) : 0,2206g de persulfate d'ammonium (soit 0,001 moles) solubilisé dans 20g d'eau.

Le milieu réactionnel est maintenu à  $80^{\circ}\text{C}$  durant 6h. Le chauffage est ensuite stoppé.

Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 41,7% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à  
25  $115^{\circ}\text{C}$  durant 2h). Cette solution est trop visqueuse pour que son pH et sa viscosité Brookfield puisse être mesurés dans les mêmes conditions que pour les polymères décrits dans les exemples ci-dessus.

On mesure aussi les masses molaires moyennes absolues:  $M_w = 2\,000\,000\text{ g/mole}$ ,  $M_n = 900\,000\text{ g/mole}$ .

30

Exemple 6 : Polymère comprenant des unités SPE et des unités diols vicinaux

(03VTA022, "SPE/GMMA 95/5") :

On prépare un copolymère comprenant 95% en nombre d'unités dérivant de SPE et 5% en nombre d'unités de GMMA, de masse molaire moyenne en nombre  $M_n=44\,000\text{ g/mol}$ ,  
35 de masse molaire moyenne en masse  $M_w=230\,000\text{ g/mol}$ . (valeur relative) par polymérisation radicalaire dans un mélange eau/éthanol de la façon suivante:

Dans un réacteur SVL multicol de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 291,21g de SPE (soit 1,073 moles), commercialisé par la société Raschig, 8,79g de GMMA (soit 0,055 moles), commercialisé par la société Röhm et 430g d'eau. Ce mélange est ensuite chauffé à 80°C. Quand cette température est atteinte (temps noté  $t^{\circ}$ ), on introduit en une seule fois (à  $t^{\circ}$ ) : 0,2253g de persulfate d'ammonium (soit 0,001 moles) solubilisé dans 20g d'eau.

Le milieu réactionnel est maintenu à 80°C durant 6h. Le chauffage est ensuite stoppé.

Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 42,8% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h). Cette solution est trop visqueuse pour que son pH et sa viscosité Brookfield puisse être mesurés dans les mêmes conditions que pour les polymères décrits dans les exemples ci-dessus.

On mesure aussi les masses molaires moyennes absolues:  $M_w = 3\,400\,000$  g/mole,  $M_n = 1\,600\,000$  g/mole.

Exemple 7 : HomoPolymère comprenant des unités SHPP (04CVG031, "SHPP") :

Le monomère (SHPP) est synthétisé puis polymérisé le polymère final étant caractérisé par une masse molaire moyenne en masse de 200 000 g/mole (valeur relative).

Dans un réacteur SVL multicol de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 57,16 g de CHPSNa (chlorohydroxypropylsulfonate de sodium, commercialisé par la société Raschig), soit 0,291 moles et 943,92g d'eau. Le CHPSNa se solubilise en quelques minutes sous agitation (~5 mn). Le pH de cette solution est ensuite ajusté à 7,5 à l'aide de soude diluée à 10%. Puis 47,72 g de diméthylaminopropylméthacrylamide, commercialisé par la société Röhm, soit 0,280 moles, sont introduits. Le mélange est chauffé à 80°C et maintenu à cette température pendant 4h.

La solution aqueuse ainsi obtenue (solution I) est caractérisée par un extrait sec de 24,7% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h) et un pH de 8,7. L'analyse RMN 1H dans D2O montre que la transformation du monomère amine tertiaire en monomère sulfobétaine est quasi-totale : 93% du diméthylaminopropylméthacrylamide est transformé en monomère SHPP.

Dans un réacteur SVL multicol de 1,5 L à double enveloppe équipé d'une ancre téflon et relié à un thermostat, on charge à température ambiante 36,67g de cette solution I et 137,5g d'eau. Le mélange est chauffé à 85°C. Quand cette température est atteinte (temps noté  $t^{\circ}$ ), sont introduits :

30

- en continu pendant 2h (de  $t^{\circ}$  à  $t^{\circ} + 2h$ ) à l'aide d'un pousse-seringue : 330g de la solution I
  - en continu pendant 4h (de  $t^{\circ}$  à  $t^{\circ} + 4h$ ) à l'aide d'un pousse-seringue : une solution contenant 0,313g de persulfate d'ammonium solubilisé dans 45,89g d'eau
- 5 Une fois la dernière introduction terminée (à  $t^{\circ}+4h$ ), le milieu réactionnel est maintenu à 85°C durant 4h (de  $t^{\circ} + 4h$  à  $t^{\circ} + 8h$ ). Le chauffage est ensuite stoppé.
- Le produit final est une solution aqueuse caractérisée par un extrait sec de 18% (calculé par pesée d'une quantité connue de solution avant séchage et après séchage à 115°C durant 2h) et un pH de 6,3.
- 10 On mesure aussi les masse molaires absolues:  $M_w = 880\ 000\text{ g/mole}$ ,  $M_n = 300\ 000\text{ g/mole}$

#### Exemple 8: Fluide comprenant un polymère

On prépare une formulation A de boue de forage aqueuse comprenant les ingrédients suivants:

- 15
- Eau salée comprenant 200 g/l de NaCl
  - NaOH pour obtenir pH=10
  - Gomme xanthane 2 ppb (23P Rhodopol commercialisé par Rhodia), (ou 0.5% w/v)
  - Anti-mousse 0.1% en poids (Bevaloid 6092, commercialisé par Rhodia)
- 20 - Additif à tester (polymère selon les exemples 1 à 8, ou autre)

On prépare une formulation B de boue de forage à base de silicates comprenant les ingrédients suivants

- |    |  |                    |
|----|--|--------------------|
|    | Saumure  | 20%                |
| 25 | Anti-mousse (Bevaloid 6092)                                    | 0,1%               |
|    | Agent épaississant, gomme xanthane (Rhodopol 23P, Rhodia)      | 0,5%               |
|    | Silicates (Silicates 60N20, Rhodia)                            | 5% (matière sèche) |
|    | Additif à tester (polymère selon les exemples 1 à 8, ou autre) | 1% ou 3%           |
|    | KOH ou NaOH pour ajuster le pH à 12                            |                    |

30

#### Test de récupération des déblais

On utilise des particules d'argile pour simuler les déblais. L'argile utilisée est Oxford clay 2-4 mm, commercialisée par Hanson Brick, argile très réactive et dispersive. Les particules sont tamisées pour une distribution de taille finale entre 2-4 mm.

- 35 30 g de particules tamisées sont ajoutés dans 350 ml de la formulation à tester. Les flacons sont placés dans une étuve à roulage à 65°C pendant 16 heures (roulage à chaud, «hot rolling»). Après roulage les échantillons sont refroidis et les particules sont

- 5 récupérées sur un tamis (2 mm) et lavées avec une solution de saumure. L'excès de la formulation est enlevé avec précaution à l'aide de papier adsorbant. Les particules sont pesées. Les particules sont séchées dans une étuve à 50°C jusqu'au poids stable afin d'avoir une indication précise du contenu d'eau à l'intérieur des particules. Les particules sont pesées de nouveau et le pourcentage de recouvrance d'humidité est calculé. Des taux de recouvrance hauts et des contenus d'humidité bas indiquent un effet inhibiteur de gonflement des argiles.

#### Test d'extrusion

- 10 On effectue un roulage à chaud en présence des particules d'argile, à 65°C pendant 16 heures, comme indiqué ci-dessus. Après, les particules sont récupérées sur un tamis, lavées avec de la saumure et extrudées dans un dispositif Compresseur CT 15 de ADAMEL LHOMARGY, à une vitesse de 40 mm/min. On mesure la pression nécessaire pour extruder les particules. Elle est dépendante du degré d'hydratation des particules.
- 15 Plus les particules sont dures, plus la pression est élevée, meilleure est la protection vis à vis d'une pénétration d'eau, et donc meilleur est l'effet inhibiteur de gonflement de argiles.

#### Résultats

- 20 On test 8 différents additifs à différentes concentrations dans le fluide conforme à l'exemple (concentration en poids d'extrait sec). Les résultats sont reportés dans le tableau I.

Tableau I

Exemple	Additif testé	Abrégé	Formulation	Humidité (%)	Recouvrance d'humidité (%)	Pression (bar)
9	Exemple 4, 1%	SPE, 1%	A	29	99	26
10	Exemple 4, 2%	SPE, 2%	A	29,5	98	24
11	Exemple 4, 3%	SPE, 3%	A	33	94	35
12	Exemple 2, 1%	SPE/PEG 85/15	A	28,7	101,4	36
13	Exemple 3, 1%	SPE/PEG 92,5/7,5	A	37,6	108	27
14 (comparatif)	PHPA*, 0,2%		A	28	102	26
15 (comparatif)	KCl, 1%		A			9
16	Exemple 1, 1%	SPE/PEG 70/30	A			55
17	Exemple	SPE/GMMA	A			29

	5, 1%	99,9/0,1				
18	Exemple 6, 1%	SPE/GMMA 95/5				29
19	Exemple 7, 1%	SHPP				33

\* Polivis PW, commercialisé par Ava.

Test d'anti-accrétion

5 Dans des flacons de polypropylène de 250ml on met 175ml de la formulation/boue et 15g des particules d'argile. On y ajoute une barre d'acier préalablement pesée et on place les flacons à l'horizontal sur des cylindres roulants à température ambiante pendant 1 minute. La barre est ensuite enlevée du flacon et photographiée. Ensuite elle est placée à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant.

10 On calcule: %accrétion = poids (g) de particules sèches adhérentes sur la barre / poids (g) de particules utilisées pour le test\*.

\*on prend en compte l'humidité présente afin de calculer le poids initial des argiles.

Plus la valeur est basse, mieux c'est

Les résultats sont présentés dans le tableau II ci-dessous

15 Tableau II

Exemple	Additif testé	Abrégé	Formulation	Accrétion (%)
20	/		B	58
21	Exemple 1, 1%	SPE/PEG 70/30	B	58
22	Exemple 5, 1%	SPE/GMMA 99,9/0,1	B	25
23	Exemple 6, 1%	SPE/GMMA 95/5	B	40

## REVENDEICATIONS

1. Polymère zwitterionique, comprenant des unités comprenant un groupe bétaine, caractérisé en ce qu'il comprend:
- 5 - au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique, et
- des unités supplémentaire choisies parmi:
- les unités alcoxylées de formule suivante:
- $$-\text{CH}_2-\text{CHR}^6[-\text{X}^2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^7]-$$
- 10 dans laquelle:
- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
- $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,
- $\text{R}^7$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe
- 15 tristyrylphenyl, et/ou
- les unités hydroxylées de formule suivante:
- $$-\text{CH}_2-\text{CHR}^6[-\text{X}^2-\text{R}^8]-$$
- dans laquelle:
- $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
- 20 -  $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
- $\text{R}^8$  est un groupe hydrocarboné à au moins deux atomes de carbone, comprenant au moins deux groupes  $-\text{OH}$ , de préférence sur deux atomes de carbone consécutifs.
- 25 2. Polymère selon la revendication précédente caractérisé en ce que le groupe anionique est un groupe carbonate, sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate ou éthénolate, et en ce que le groupe cationique est un groupe ammonium, pyrididium, imidazolinium, phosphonium ou sulfonium.
- 30 3. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les groupes bétaines sont des groupe pendants du polymère.
4. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités comprenant un groupe bétaine et éventuellement les unités alcoxylées et/ou
- 35 hydroxylées forment une chaîne hydrocarbonée polyalkylène éventuellement interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou de soufre.



5. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités comprenant un groupe bétaine:

- dérivent d'au moins un monomère bétaine sélectionné dans le groupe constitué des

5 monomères suivants:

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, de préférence

- le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate

- le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate

10 - le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate

- le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate

- le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide

- le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide

- le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate

15 - le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium propyl méthacrylamido

- le sulfohydroxypropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate

- les monomères bétaines hétérocycliques, de préférence :

- les sulfobétaines dérivées de la pipérazine

20 - les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, tout particulièrement la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine, la 4-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine

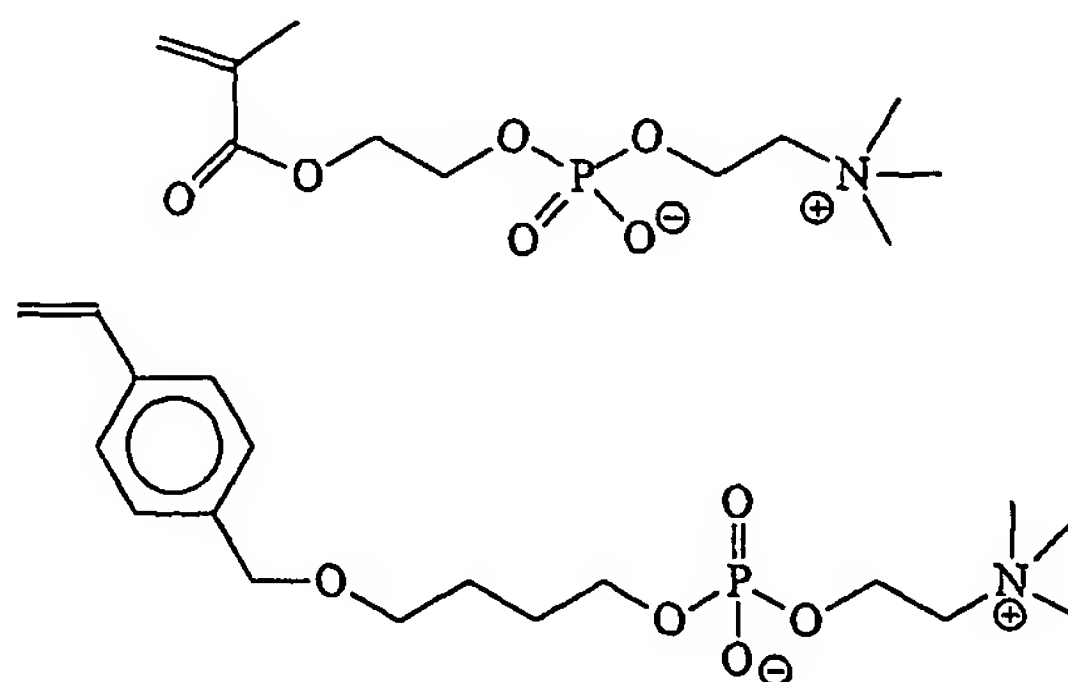
- la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, de préférence la sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine

25 - les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques

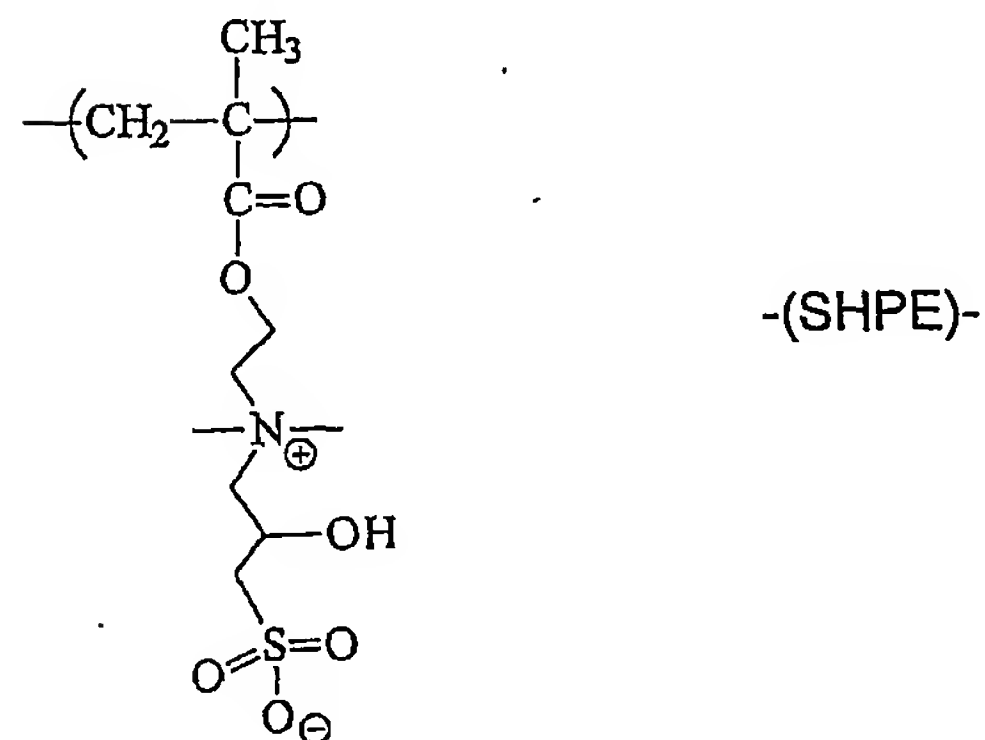
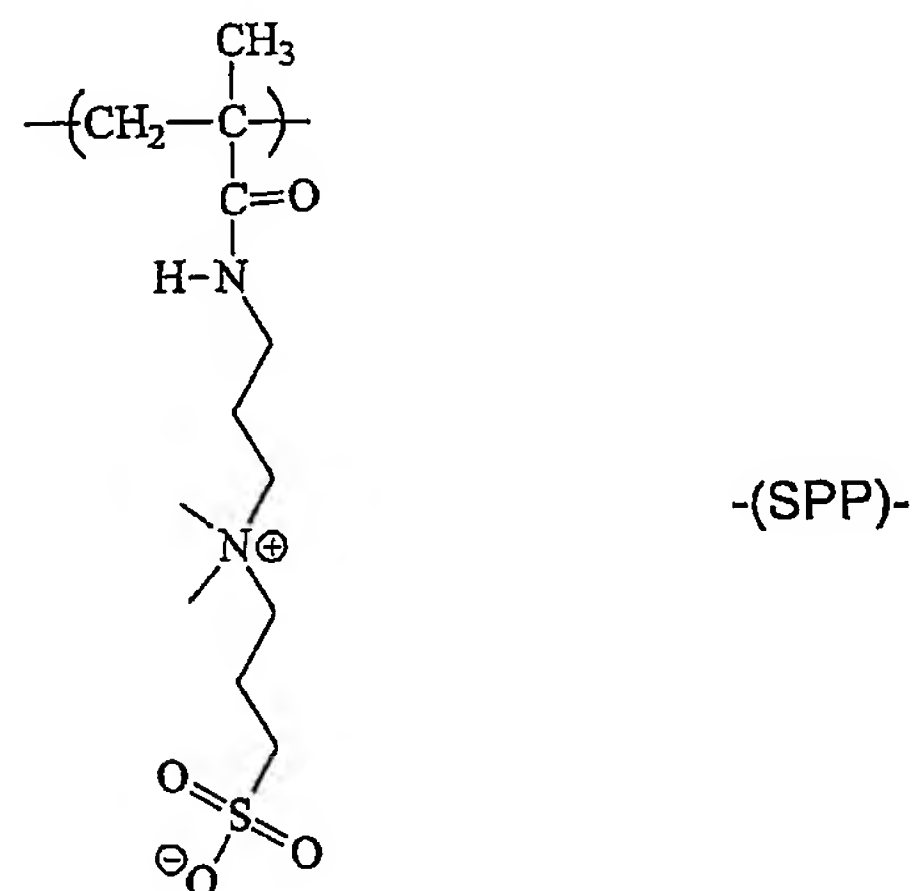
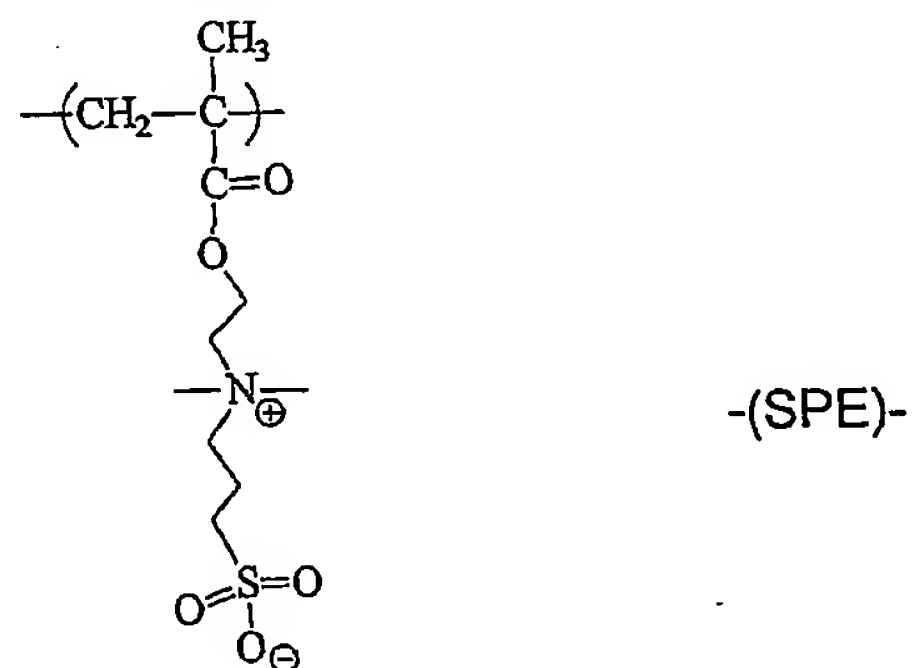
- les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés

- les phosphobétaines de formules

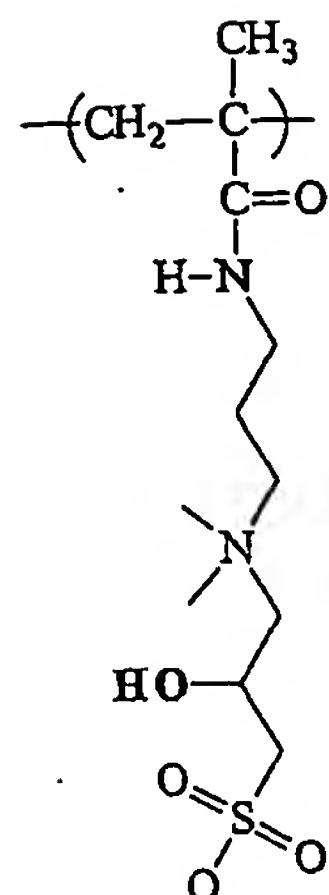


- les bétaines issues d'acétals cycliques, de préférence le ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide;
  - ou dérivent de la d'une modification chimique d'unités d'un polymère précurseur, de préférence par modification chimique d'un polymère comprenant des fonctions amines
- 5 pendants, à l'aide d'un composé électrophile sulfonaté, de préférence une sultone.

6. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités comprenant un groupe bétaine présente l'une des formules suivantes:

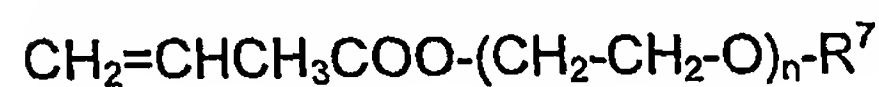


36



-(SHPP)-

7. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les unités alcoylées sont unités dérivant d'un monomère de formule suivante:



5 dans laquelle:

- n est un nombre entier ou moyen supérieur ou égal à 1,
- R<sup>7</sup> est une groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe tristyrylphenyl.

10 8. Polymère selon la revendication 7 caractérisé en ce que :

- n est supérieur ou égale à 10 de préférence supérieur ou égal à 15, et
- R<sup>7</sup> est un groupe méthyle.

9. Polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- 15
- n est supérieur ou égal à 10, et
  - R<sup>7</sup> est un groupe alkyle comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, de préférence de 18 à 25.

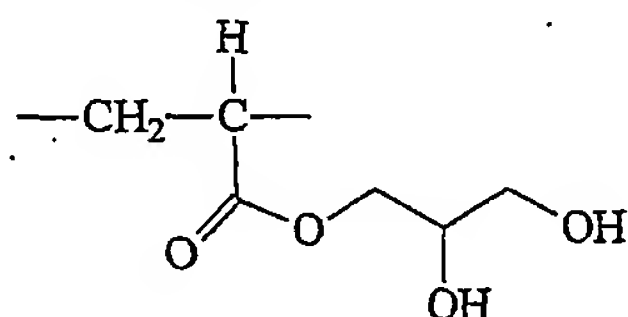
10. Polymère selon la revendication 7, caractérisé en ce que :

- 20
- n est supérieur ou égal à 10, et
  - R<sup>7</sup> est un groupe tristyrylphenyl.

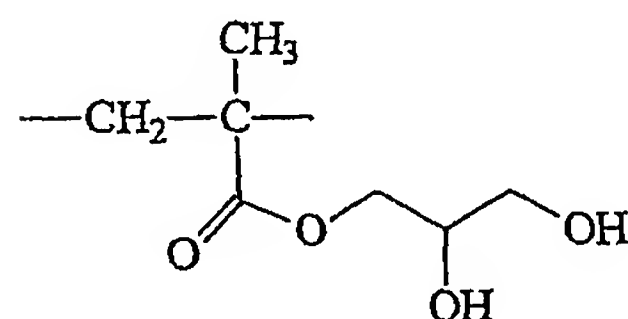
11. Polymère selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que :

- 25
- n est supérieur ou égal à 10, et
  - R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène.

12. Polymère selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les unités hydroxylées sont choisies parmi les unités de formules suivantes:



-(GMAc)-



-(GMMA)-

13. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'autres unités, le polymère présentant de préférence uniquement les unités comprenant un groupe bétaine et les unités alcoxylées, ou uniquement les unités comprenant un groupe bétaine et les unités hydroxylées.

14. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que il présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 5000 g/mol et 400000 g/mol, en valeur relative, mesurée par GPC calibrée avec des étalons de polyoxyde d'éthylène.

15. Polymère selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine

- de 55 à 1% en moles d'unités alcoxylées,

de préférence:

- de 70 à 90%, de préférence de 80 à 90%, en moles d'unités comprenant un groupe bétaine

- de 10 à 30%, de préférence de 10 à 20%, en moles d'unités alcoxylées.

16. Polymère selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend:

- de 80 à 100% exclu, en moles d'unités comprenant un groupe bétaine

- de 20 à 0% exclu, en moles d'unités hydroxylées.

17. Fluide de forage comprenant le polymère selon l'une des revendications précédentes.
18. Fluide de forage selon la revendication 17, caractérisé en ce que la teneur en polymère est comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.
19. Utilisation dans un fluide de forage en tant qu'agent d'inhibition de gonflement des argiles, et/ou en tant qu'agent d'inhibition de l'accrétion, et/ou en tant qu'agent de contrôle de la rhéologie du fluide, et/ou en tant que réducteur de filtrats et/ou en tant qu'agent lubrifiant, dans un fluide de forage, d'un polymère comprenant au moins 35% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine, le groupe bétaine comprenant un groupe cationique et un groupe anionique.
20. Utilisation selon la revendication 19, caractérisée en ce que le polymère comprend en plus:
- des unités supplémentaire choisies parmi:
    - les unités alcoylées de formule suivante:
 
$$-\text{CH}_2-\text{CHR}^6[-\text{X}^2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^7]-$$

dans laquelle:

      - $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
      - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
      - $n$  est un nombre entier ou moyen supérieur ou égale à 1,
      - $\text{R}^7$  est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe tristyrylphenyl, et/ou
    - les unités hydroxylées de formule suivante:
 
$$-\text{CH}_2-\text{CHR}^6[-\text{X}^2-\text{R}^8]-$$

dans laquelle:

      - $\text{R}^6$  est un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle,
      - $\text{X}^2$  est un groupe de formule  $-\text{CO}-\text{O}-$ ,  $-\text{CO}-\text{NH}-$  ou  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$
      - $\text{R}^8$  est un groupe hydrocarboné à au moins deux atomes de carbone, comprenant au moins deux groupes  $-\text{OH}$ , de préférence sur deux atomes de carbone consécutifs.
21. Utilisation selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que le groupe anionique est un groupe carbonate, sulfonate, phosphate, phosphonate, phosphinate ou

éthénolate, et en ce que le groupe cationique est un groupe ammonium, pyrididium, imidazolinium, phosphonium ou sulfonium.

22. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 20, caractérisée en ce que les  
5 groupes bétaines sont des groupes pendants du polymère.

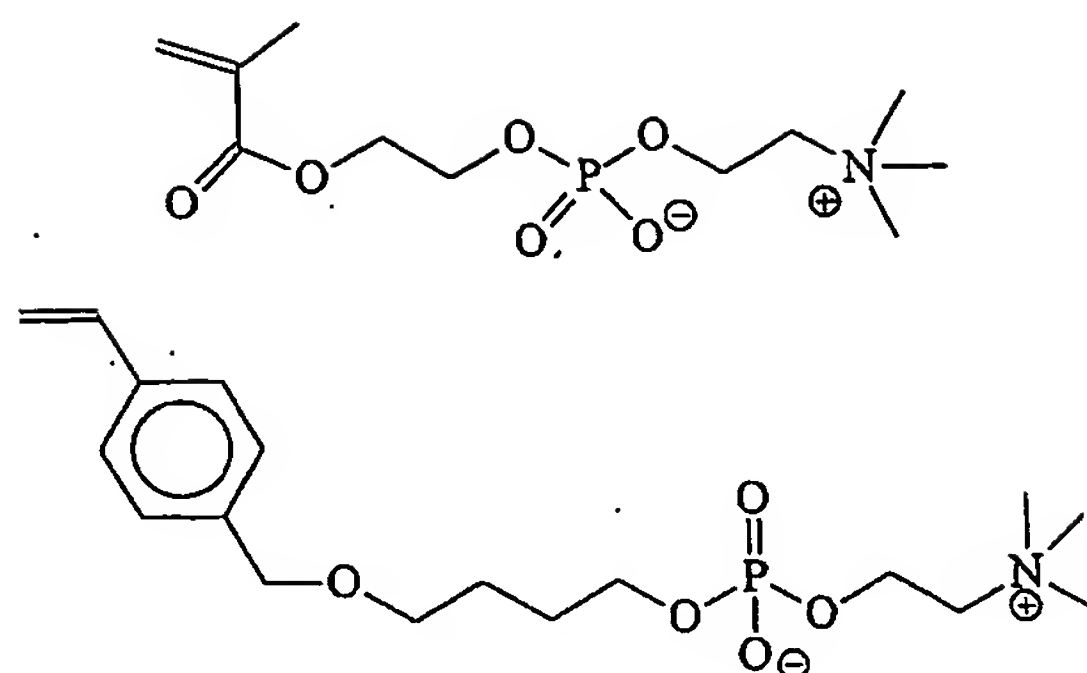
23. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisée en ce que les unités  
comprenant un groupe bétaines et éventuellement les unités alcoylées et/ou  
hydroxylées forment une chaîne hydrocarbonée polyalkylène éventuellement  
10 interrompue par un ou plusieurs atomes d'azote ou de soufre.

24. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 23, caractérisée en ce que les unités  
comprenant un groupe bétaine:

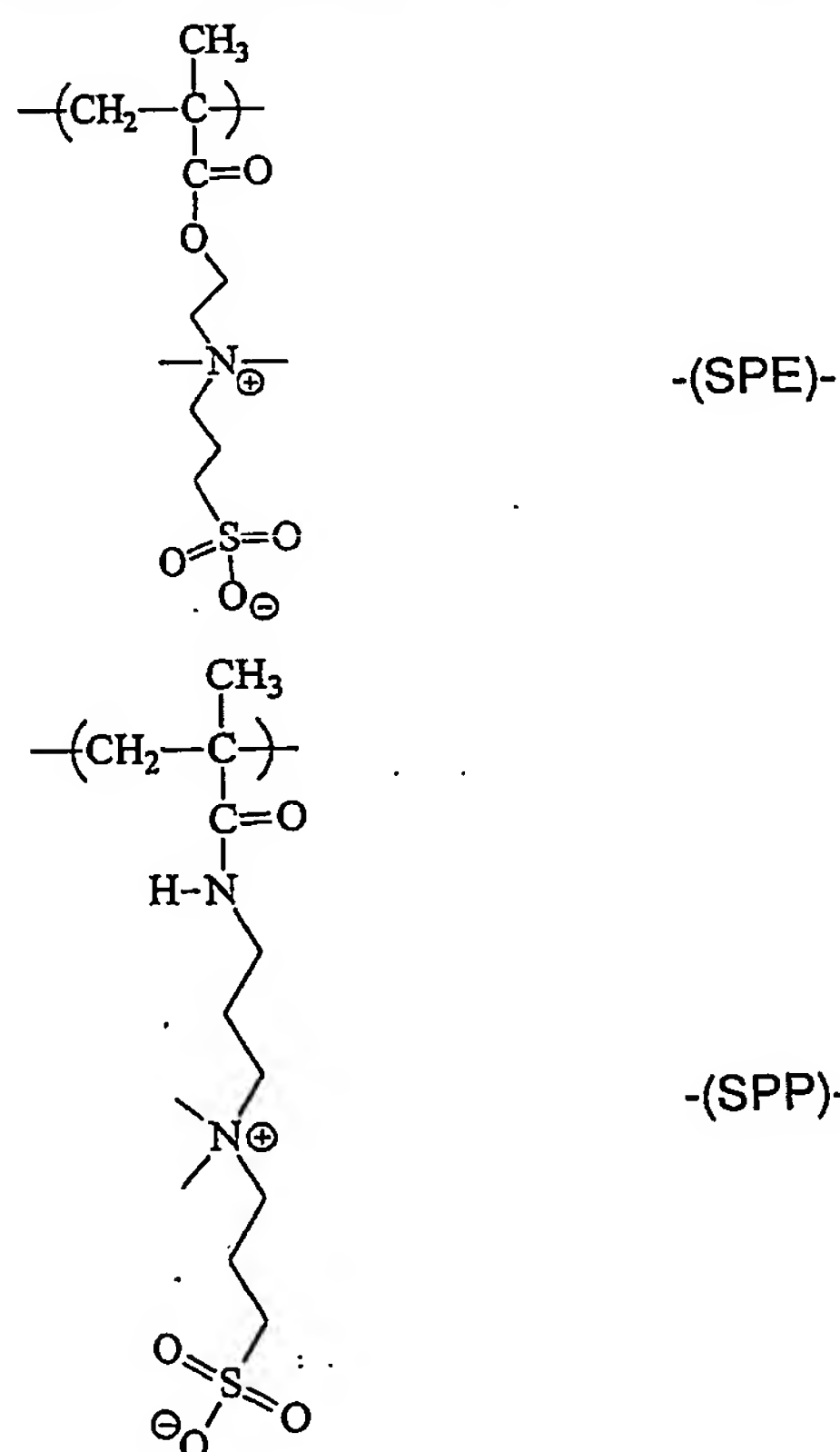
- dérivent d'au moins un monomère bétaine sélectionné dans le groupe constitué des  
15 monomères suivants:

- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl acrylates ou  
méthacrylates, acrylamido ou méthacrylamido, de préférence
  - le sulfopropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfoéthyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - 20 - le sulfobutyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - le sulfopropyl diméthylammonium propyl acrylamide
  - le sulfopropyl diméthylammonium propyl méthacrylamide
  - le sulfopropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate
  - 25 - le sulfohydroxypropyl diméthyl ammonium propyl méthacrylamido
  - le sulfohydroxypropyl diéthyl ammonium éthyl méthacrylate
- les monomères bétaines hétérocycliques, de préférence :
  - les sulfobétaines dérivées de la pipérazine
  - les sulfobétaines dérivées des 2-vinylpyridine et 4-vinylpyridine, tout  
30 particulièrement la 2-vinyl (3-sulfopropyl) pyridinium bétaine, la 4-vinyl (3-  
sulfopropyl) pyridinium bétaine
  - la 1-vinyl-3-(3-sulfopropyl) imidazolium bétaine
- les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl allyliques, de  
préférence la sulfopropyl méthyl diallyl ammonium bétaine
- 35 - les alkylsulfonates ou phosphonates de dialkylammonium alkyl styréniques
- les bétaines issues de diènes et d'anhydrides éthyléniquement insaturés
- les phosphobétaines de formules

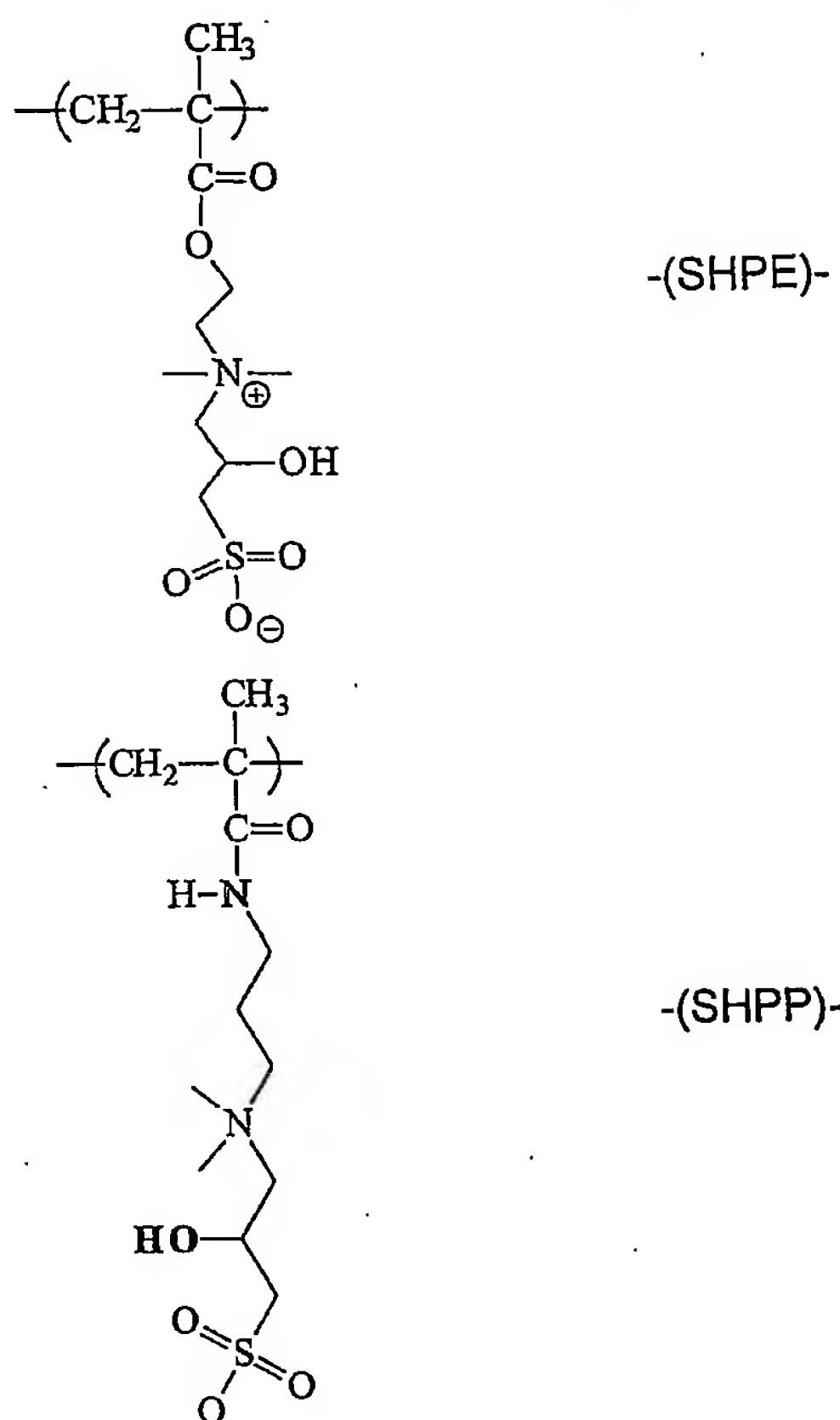




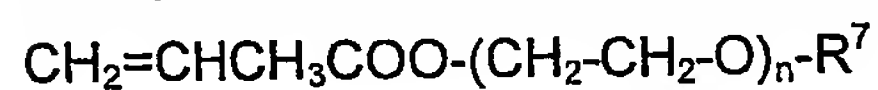
- les bétaines issues d'acétals cycliques, de préférence le
- 5 ((dicyanoéthanolate)éthoxy)diméthylammoniumpropylméthacrylamide;
- ou dérivent de la d'une modification chimique d'unités d'un polymère précurseur, de préférence par modification chimique d'un polymère comprenant des fonctions amines pendants, à l'aide d'un composé électrophile sulfonaté, de préférence une sulfone.
- 10 25. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 24, caractérisée en ce que les unités comprenant un groupe bétaine présentent l'une des formules suivantes:



41



26. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 25, caractérisée en ce que les unités alcoxylées sont unités dérivant d'un monomère de formule suivante:



5 dans laquelle:

- n est un nombre entier ou moyen supérieur ou égal à 1,
- $R^7$  est une groupe alkyle comprenant 1 à 30 atomes de carbone, ou un groupe tristyrylphenyl.

10 27. Utilisation selon la revendication 26 caractérisée en ce que :

- n est supérieur ou égale à 10 de préférence supérieur ou égal à 15, et
- $R^7$  est un groupe méthyle.

28. Utilisation selon la revendication 26, caractérisée en ce que :

- 15
- n est supérieur ou égal à 10, et
  - $R^7$  est un groupe alkyle comprenant de 12 à 30 atomes de carbone, de préférence de 18 à 25.

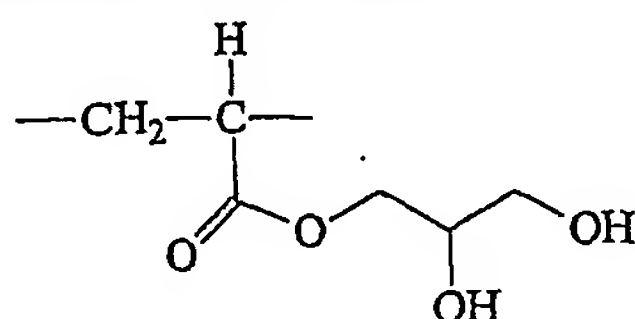
29. Utilisation selon la revendication 26, caractérisée en ce que :

- n est supérieur ou égal à 10, et
- R<sup>7</sup> est un groupe tristyrylphenyl.

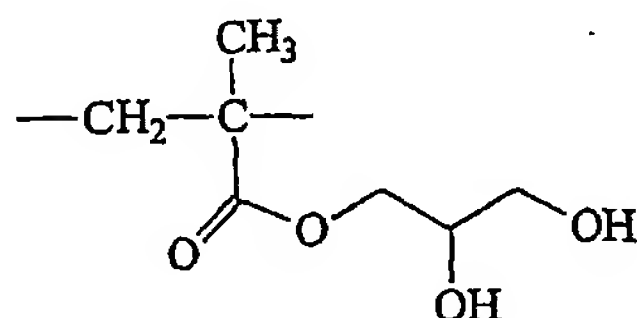
5 30. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 25, caractérisé en ce que:

- n est supérieur ou égal à 10, et
- R<sup>7</sup> est un atome d'hydrogène.

10 31. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 30, caractérisé en ce que les unités hydroxylées sont choisies parmi les unités de formules suivantes:



-(GMAc)-



-(GMMA)-

15 32. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 31, caractérisée en ce que il ne comprend pas d'autres unités que les unités comprenant un groupe bétaine, et éventuellement les unités polyalcoylées et/ou hydroxylées, le polymère présentant de préférence uniquement les unités comprenant un groupe bétaine et les unités alcoylées, ou uniquement les unités comprenant un groupe bétaine et les unités hydroxylées.

20 33. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 32, caractérisée en ce que le polymère présente une masse moléculaire moyenne en poids comprise entre 5000 g/mol et 400000 g/mol, en valeur relative, mesurée par GPC calibrée avec des étalons de polyoxyde d'éthylène.

25 34. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 33, caractérisée en ce que le polymère comprend:

- de 65 à 99% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- de 55 à 1% en moles d'unités alcoylées,

de préférence:

- de 80 à 90% en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
- de 10 à 20% en moles d'unités alcoxylées.

- 5 35. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 33, caractérisée en ce que le polymère comprend:
- comprend:
- de 80 à 100% exclu, en moles d'unités comprenant un groupe bétaine
  - de 20 à 0% exclu, en moles d'unités hydroxylées.
- 10 36. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 35, caractérisée en ce que le fluide de forage est un fluide pour le forage d'un puits destiné à la récupération de pétrole et/ou de gaz.
- 15 37. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 36 caractérisée en ce que la teneur en polymère dans le fluide de forage est comprise entre 0.1% et 10%, de préférence entre 0.1% et 5, et encore plus préférablement entre 1% et 3%.
- 20 38. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 37, caractérisée en ce que l'agent d'inhibition de gonflement des argiles, est un agent de consolidation des parois du puits.
39. Utilisation selon l'une des revendications 19 à 37, caractérisée en ce que l'agent d'inhibition de l'accrétion est un agent évitant le blocage d'une tête de forage.
- 25 40. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 37, caractérisé en ce que le fluide de forage est un fluide aqueux à base de silicates, et en ce que le polymère comprend les unités hydroxylées.
- 30 41. Utilisation selon l'une des revendications 20 à 37, caractérisée en ce que le fluide de forage est un fluide aqueux sans silicates, et en ce que le polymère comprend les unités alcoxylées.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
30 juin 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/059860 A3**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C08F 220/38, 220/34, 220/26, 220/20, C09K 7/02

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003239

(22) Date de dépôt international :  
15 décembre 2004 (15.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0314675 15 décembre 2003 (15.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHODIA  
CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : KARA-  
GIANNI, Katerina [FR/FR]; 26 rue Barrault, F-75013  
Paris (FR). LABEAU, Marie-Pierre [FR/FR]; 30 rue  
Pradier, F-75019 Paris (FR). KUBAT, Radmila [GB/FR];  
11 rue de Bagnolet, F-75020 Paris (FR).

(74) Mandataires : BOITTLAUX, Vincent etc.; RHODIA  
SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue  
de la Haie Coq, F-93306 AUBERVILLIERS CEDEX  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche  
internationale: 29 septembre 2005

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

**A3** (54) Title: ZWITTERIONIC POLYMERS COMPRISING BETAIN-  
TYPE UNITS AND USE OF ZWITTERIONIC POLYMERS  
IN DRILLING FLUIDS

**WO 2005/059860** (54) Titre : POLYMERES ZWITTERIONIQUES COMPRENANT DES UNITES DE TYPE BETAIN ET UTILISATION DE  
POLYMERES ZWITTERIONIQUES DANS DES FLUIDES DE FORAGE

(57) Abstract: The invention relates to novel polymers comprising betaine-type units and to the use of zwitterionic polymers in  
drilling fluids, for example, as a clay swelling inhibitor and/or as an accretion-inhibiting agent and/or as a fluid-rheology-controlling  
agent and/or a filtrate-reducing agent and/or a lubricant.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet de nouveaux polymères comprenant des unités de type bétaine, ainsi que l'utilisation  
de polymères zwitterioniques dans des fluides de forage, notamment en tant qu'agent inhibiteur de gonflement d'argiles et/ou en tant  
qu'agent d'inhibition de l'accrétion, et/ou en tant qu'agent du contrôle de la rhéologie du fluide, et/ou agent réducteur de filtrats et/ou  
agent lubrifiant.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003239

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/38 C08F220/34 C08F220/26 C08F220/20 C09K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 346 588 B1 (FENCHL ANDREA ET AL) 12 February 2002 (2002-02-12) cited in the application claims; examples column 2, lines 32-57 -----	1-41
X	US 6 410 671 B1 (ARGILLIER JEAN-FRANCOIS ET AL) 25 June 2002 (2002-06-25) cited in the application claims column 10, lines 55-62 column 12, lines 21-27 -----	19-41
X	US 5 026 490 A (PEIFFER ET AL) 25 June 1991 (1991-06-25) cited in the application column 1, line 7 - column 3, line 68; claims; examples ----- -/--	19-41



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 2005

Date of mailing of the international search report

23/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/003239

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 671 502 A (CARLOS M. SAMOUR ET AL) 20 June 1972 (1972-06-20) claims	1-16
A	----- US 4 788 247 A (SCHULZ ET AL) 29 November 1988 (1988-11-29) claims -----	1-41



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/003239

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 6346588	B1	12-02-2002	DE	19930031 A1	04-01-2001
US 6410671	B1	25-06-2002	FR	2780729 A1	07-01-2000
			AT	266049 T	15-05-2004
			AU	4150599 A	24-01-2000
			CA	2337065 A1	13-01-2000
			DE	69917078 D1	09-06-2004
			DE	69917078 T2	21-10-2004
			EP	1157050 A1	28-11-2001
			WO	0001746 A1	13-01-2000
			NO	20010065 A	05-01-2001
US 5026490	A	25-06-1991	AU	638917 B2	08-07-1993
			AU	8169191 A	13-02-1992
			CA	2046669 A1	09-02-1992
			GB	2247240 A , B	26-02-1992
			NO	912984 A	10-02-1992
US 3671502	A	20-06-1972	CA	940648 A1	22-01-1974
US 4788247	A	29-11-1988	NONE		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003239

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08F220/38 C08F220/34 C08F220/26 C08F220/20 C09K7/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F C09K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 6 346 588 B1 (FENCHL ANDREA ET AL) 12 février 2002 (2002-02-12) cité dans la demande revendications; exemples colonne 2, ligne 32-57 -----	1-41
X	US 6 410 671 B1 (ARGILLIER JEAN-FRANCOIS ET AL) 25 juin 2002 (2002-06-25) cité dans la demande revendications colonne 10, ligne 55-62 colonne 12, ligne 21-27 -----	19-41
X	US 5 026 490 A (PEIFFER ET AL) 25 juin 1991 (1991-06-25) cité dans la demande colonne 1, ligne 7 - colonne 3, ligne 68; revendications; exemples ----- -/-	19-41

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 juin 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/06/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3018

Fonctionnaire autorisé

Simmerl, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/003239

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 671 502 A (CARLOS M. SAMOUR ET AL) 20 juin 1972 (1972-06-20) revendications	1-16
A	----- US 4 788 247 A (SCHULZ ET AL) 29 novembre 1988 (1988-11-29) revendications -----	1-41

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003239

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6346588	B1	12-02-2002	DE 19930031 A1	04-01-2001
US 6410671	B1	25-06-2002	FR 2780729 A1	07-01-2000
			AT 266049 T	15-05-2004
			AU 4150599 A	24-01-2000
			CA 2337065 A1	13-01-2000
			DE 69917078 D1	09-06-2004
			DE 69917078 T2	21-10-2004
			EP 1157050 A1	28-11-2001
			WO 0001746 A1	13-01-2000
			NO 20010065 A	05-01-2001
US 5026490	A	25-06-1991	AU 638917 B2	08-07-1993
			AU 8169191 A	13-02-1992
			CA 2046669 A1	09-02-1992
			GB 2247240 A ,B	26-02-1992
			NO 912984 A	10-02-1992
US 3671502	A	20-06-1972	CA 940648 A1	22-01-1974
US 4788247	A	29-11-1988	AUCUN	

THIS PAGE BLANK (USPTO)